This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

135,73 Bd. May, 1889.

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

MRS. ANNE E. P. SEVER,

OF BOSTON,

WIDOW OF COL. JAMES WARREN SEVER,

(Class of 1817),

9 June, 1888 - 18 April, 1889.

Digitized by Google

DEPOSITED IN

THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY,

BOYLSTON HALL.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO I.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

P. SPICA—*Ricerche sulla diosma crenata*, (2ª *comunicazione*). *Sulla diosmina* . . 1

I. GUARESCHI — *Sull'acido α-monobromoftalico* 10

A. NACCARI — *Sui calori specifici di alcuni metalli dalla temperatura ordinaria fino a 320°* 13

L. RICCIARDI—*Ricerche di chimica vulcanologica. Confronto tra le rocce degli Euganei, del Monte Amiata e della Pantelleria* . . 32

F. SESTINI - *Sulla composizione chimica del concio delle nostre stalle; ricerche ed osservazioni* 44

I. GIGLIOLI — *Sulla fosforite del Capo di Leuca — Analisi* 54

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 25 aprile 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD
JUN 9 1888
LIBRARY

17-489

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sulla diosma crenata

del Prof. PIETRO SPICA.

(2ª. *comunicazione*) **Sulla diosmina (1).**

Già nel gennaio 1885, sotto il titolo della presente Nota, comunicai a questo illustre Consesso alcuni risultati di mie esperienze istituite sulle foglie di diosma. In quella prima comunicazione mi limitai a trattare dello studio chimico dell' olio essenziale di diosma, che io trovai costituito principalmente da due composti il *diosmeleoptene* che é forse un isomero del borneol ed il *diostearoptene* o *diosfenol* di Flückiger, pel quale feci osservare come la composizione corrisponde alla formola più probabile di un' ossicanfora $C_{10}H_{16}O_2$ anzichè alla formola data dal Flückiger $C_{14}H_{22}O_3$.

Nell'ultima parte di quella comunicazione io mi riserbava di fare a questo Istituto comunicazioni ulteriori sopra una sostanza che io estraeva con alcole dalle foglie di diosma dopo l'estrazione dell'olio essenziale. Dissi allora questa sostanza, che io chiamerò *diosmina*, è completamente diversa dalla diosmina di Brandes, ed è forse identica con quella di Landerer, ma su essa le mie ricerche saranno del tutto nuove, perchè il Landerer stesso, per quanto mi è noto dai libri che io ho potuto avere in mano, non analizzò la sua diosmina.

(1) Dagli Atti del R. Istituto veneto di sc. let. ed arti anno 1888.

Digitized by Google

Ragione d' insegnamento indipendenti dalla mia volontà, ma inerenti ai miei doveri, e le difficoltà che si incontrano sia nella estrazione della diosmina, sia nella purificazione, mi hanno impedito di spingere, come avrei desiderato, le mie ricerche sul corpo che io da un pezzo avevo isolato.

Oggi stesso io non sono al caso di comunicare risultati decisivi sulla diosmina, ma sono costretto a fare intempestivamente noti alcuni cenni sulle proprietà di questa sostanza, in seguito ad una Memoria dal titolo *Beiträge zur Kenntnis der Bukublätter* che, come comunicazione dall'Istituto farmaceutico dell'Università di Strasburgo, è stata pubblicata dal dott. Y. Shimoyama di Tokio (Giappone) nell'ultimo fascicolo di gennaio del periodico *Archiv der Pharmacie* di quest'anno a me pervenuto il 16 corrente.

Farò conoscere prima le poche notizie che posso dare sulla diosmina, e poi menzionerò in che cosa consiste la pubblicazione del Shimoyama.

Le diverse foglie di diosma che vengono in commercio non danno eguali quantità di diosmina, e ciò forse dipendentemente non solo dalla qualità della foglia (io impiegai sempre materiale costituito essenzialmente da foglie di barosma crenata e di barosma betulina), ma dall'epoca in cui la foglia venne raccolta e dall'età della pianta. Tanto vero questo, che in un primo saggio da circa 40 grammi di foglie si ricavò circa 1 grammo di sostanza non del tutto pura, in saggi ulteriori mi accadde di non ricavare che appena qualche grammo di sostanza da più chilogrammi di diosma, ed in un'estrazione in grande che potei fare con 50 chilogrammi di foglie ebbi un rendimento di solo circa il 7.5 %.

La resistenza che la diosmina oppone a lasciarsi trasportare per mezzo dei solventi fu, come dissi, una delle cause che mi fecero stentare prima di potere avere in mano materiale in buona quantità onde intraprendere uno studio per quanto possibile completo. — Dopo di avere provato l'etere, l'etere di petrolio, la benzina, il cloroformio, il solfuro di carbonio, l'alcole assoluto, l'alcole diluito, l'alcole metilico, l'alcole amilico, l'acetone, l'etere acetico, evitando per quanto mi era possibile l'intervento di alcali e di acidi che, come mi ero assicurato, alteravano più o meno la sostanza, dovetti arrestarmi all'impiego dell'alcole etilico di circa 80 % che solo alla temperatura dell'ebollizione e molto stentatamente trasportava la sostanza.

L'alcole, adoperato dopo di avere spossato le foglie di diosma

Digitized by Google

con etere o con etere di petrolio per ricavarne l' olio etereo, si colora in bruno e trasporta in principio delle sostanze estrattive, resinose, dotate di proprietà acide e di proprietà riducenti verso il liquido di Fehling ed insieme un po' di diosmina, in seguito passa colorato in giallo-ambra e trasporta principalmente la diosmina, alla quale si può far subire una prima depurazione per lavaggi con alcole e con etere.

Nelle ultime prove di estrazione ho preferito di trattare successivamente le foglie di diosma con etere di petrolio per estrarre l'olio essenziale (ed insieme clorofilla, una specie di cera ed una sostanza acida resinosa), poi con alcole a 85-86 % a freddo, che asporta molta sostanza estrattiva acida e molto clorofilla, e finalmente con alcole ad 80-85 % e bollente. In tal modo i primi estratti alcolici preparati con alcole bollente riescono meno impuri di quelli che si hanno seguendo il processo messo in pratica nelle prime prove d'estrazione.

Dagli estratti alcolici fortemente colorati che contengono poca diosmina e molta sostanza resinosa, si arriva ad isolare la diosmina per successivi trattamenti con soluzione di carbonato ammonico e con acqua e per ulteriori lavaggi con alcole freddo e con etere.

La diosmina, che cosí si ricava, è in generale di color bianco-giallastro sporco e quando si prova a fonderla su lamina di platino si rigonfia subendo una specie di semifusione e decomponendosi, manda odore un po' simile a quello di caramella e poi dà un carbone poroso che con la calcinazione lascia un residuo contenente silice, acido fosforico, calcio, magnesio e sodio.

Difficoltà ancora maggiori di quelle che incontrai nella estrazione mi si presentarono nel cercare di purificare il prodotto estratto onde averlo esente di sostanze minerali, e fu dopo molti tentativi per lo più poco soddisfacenti che dovetti anco qui arrestarmi all' alcole come solvente e meglio all'alcole di 80-85 % anzichè all'alcole assoluto (quest'ultimo trasporta meno diosmina ed anco più ricca di sali in confronto a quella estratta con alcole ad 80-85 %). La purificazione venne facilitata con l'uso di piccoli apparecchi a spostamento di Soxhlet, e dopo di avere ripetuto l'estrazione sulla stessa porzione 2 o 3 volte sono pervenuto ad avere la diosmina perfettamente esente di ceneri e perfettamente bianca. Nel maggior numero di casi però, quando la diosmina si era deposta da soluzioni troppo concentrate, il colorito si mantenne di un bianco butirraceo.

Digitized by Google

La diosmina pura si presenta dunque come una sostanza bianca o appena giallognola, cristallina, formata da aghi microscopici sottilissimi, che possono giungere talora fino ad una lunghezza di circa 200 micromillimetri e uno spessore di 1 . 4 micromillimetri. Essa è senza sapore, nè odore ed insolubile quasi nei diversi solventi neutri di cui fu fatta menzione più sopra. L'alcole è per me il migliore solvente, e quando è di una certa diluizione e bollente. L'alcole freddo quasi non ne scioglie. Fonde a 243-44°, ma solo quando vengono immersi i tubicini che la contengono nel bagno già riscaldato verso 235°, che se si scalda lentamente facendo elevare la temperatura della sostanza insieme a quella del bagno già a pochi gradi sopra 200°, la sostanza si comincia a colorare fortemente e ad alterarsi e la fusione non avviene netta come nel primo caso.

Quando la diosmina fonde dà un liquido giallognolo che quasi tosto comincia a decomporsi imbrunendo e svolgendo gas. Se la fusione si fa su lamina di platino e con precauzione, si svolgono fumi e si sente nei primi momenti un odore grato simile a quello delle scorze d'arancio che comincino a bruciare, dopo si sente odore di caramella.

La diosmina nè a freddo, nè a caldo, per breve ebollizione, riduce il liquido di Fehling. — L' acido solforico concentrato e gli alcali caustici disciolgono la diosmina colorandosi in giallo, ma non si riottiene più la sostanza inalterata quando si neutralizza il solvente. Le soluzioni alcaline manifestano un leggiero odore di vaniglia. Se la soluzione alcalina fatta con potassa diluita si scalda lentamente fino a secchezza, si ottiene un residuo giallo che, trattato con eccesso di acido solforico diluito e scaldato, si colora in rosso-fuoco prima e poi in rosso bruno.

Dal comportamento con gli acidi diluiti la diosmina si manifesta come un glucoside il quale si scinde con una certa difficoltà.

Riscaldata infatti la diosmina in apparecchio a riflusso o in tubi chiusi a 120-130° con acido cloridrico o con acido solforico al 3-4 % circa, la diosmina si scinde in una sostanza cristallina poco solubile nell'acqua, ma discretamente solubile nell' alcole e meglio ancora nel miscuglio caldo di alcole e benzina, ed in una sostanza solubilissima nell'acqua e capace di ridurre il liquido di Fehling.

La sostanza cristallina avuta operando in apparecchio a riflusso ancora non ben depurata, è in cristalli piccoli giallastri che

Digitized by Google

al microscopio si presentano o aghiformi o naviculati, per lo più aggruppati a stella; quella avuta operando in tubi chiusi ha invece l'aspetto di scagliette splendenti di un bruno-cioccolatte e dopo ripetute cristallizzazioni dal miscuglio di alcole e benzina o dall'alcole (per precipitazione con acqua a caldo) si presenta in polvere microcristallina di un giallo aranciato o canarino. Sia quella avuta in vasi aperti, che l'altra ottenuta in tubi chiusi, fonde non nettamente (non essendo ancora pura) tra 120 e 130°, ed in un saggio ebbi anzi la fusione completa solo a 145°. Le acque madri di questo prodotto di scissione della diosmina si tingono in rosso-porpora col percloruro di ferro adoperato in leggerissimo eccesso.

Quanto all'altro prodotto di scissione che è solubilissimo nell'acqua e che riduce specialmente a caldo il liquido di Fehling, dopo di averlo separato dall' acido solforico per digestione con $BaCO_3$ puro, potei osservare che devia debolmente (nelle soluzioni diluite) a destra il piano della luce polarizzata e che fornisce con la fenilidrazina un osazono il quale al microscopio presenta tutto l'aspetto del fenilglucosazono. Se non che il punto di fusione di tale osazono non è a 204-205°, come il fenilglucosazono richiederebbe, ma a 186-189° quando si riscalda lentamente la sostanza facendone elevare la temperatura contemporaneamente a quella del bagno, ed a 195-197° quando la s' immerge in un bagno già riscaldato verso 190°. Per istabilire il confronto volli preparare il fenilglucosazono dal glucosio commerciale bianco e determinare il punto di fusione contemporaneamente all' ozasono dalla diosmina ed osservai che anco l'osazono dal glucosio commerciale non fonde a 204-205°, ma coi detti due modi di riscaldamento, sempre a 1°-1.5° al di sopra dell'osazono dalla diosmina, con la differenza che pel fenilglucosazono la fusione avviene netta, mentre per l'osazono dalla diosmina la fusione avviene in circa 3 gradi.

Quando si prova la riduzione del liquido di Fehling col prodotto glucosico di scissione della diosmina operando a caldo si sente durante il raffreddamento l'odore stesso di vaniglia che si manifesta anco nelle soluzioni alcaline di diosmina.

Ho analizzato diverse volte la diosmina cristallizzata dall' alcole e per la quale ho constatato nettamente l' assenza di azoto.

Riporto qui sotto i risultati di alcune delle analisi eseguite con la sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico:

I. gr. 0,2125 di sostanza fornirono gr. 0,1165 di acqua, e gr. 0,4165 di anidride carbonica.

Digitized by Google

II. gr. 0,2870 di sostanza fornirono gr. 0,1654 d' acqua e gr. 0,5553 di anidride carbonica.

III. gr. 0,3095 di sostanza fornirono gr. 0,1676 d' acqua e gr. 0,6023 di anidride carbonica.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III
Carbonio	53,45	52,76	53,07
Idrogeno	6,09	6,40	6,01.

Quando volli analizzare la stessa diosmina dopo ricristallizzazione dall'acido acetico, trovai risultati poco concordanti e il % di idrogeno elevato a circa il 7 e la quantità di carbonio anco elevata fino a 57-58 %. Da questo fatto dedussi, che la diosmina pel trattamento con acido acetico deve subire alterazione.

La quasi insolubilità della sostanza nei diversi solventi, l' aspetto al microscopio, il punto di fusione, e più di tutto l' odore che dalla diosmina pura emana non appena è fusa, mi fecero venire l'idea che la mia diosmina potesse essere identica alla esperidina, e fu allora che volli provare la reazione che Hilger ritiene caratteristica per l' esperidina, cioè il trattamento con potassa e poi con acido solforico, con che io ottenni colorazione rossa. Se non che i risultati analitici miei, in confronto a quelli richiesti dall'esperidina $C_{22}H_{26}O_{16}$, cioè:

Carbone	54,77 %
Idrogeno	5,39 %,

e il fatto che il prodotto di scissione della diosmina avuto per l'azione degli acidi, che ancora non ho potuto analizzare, e che finora fu da me ottenuto giallo e fusibile a 120-130°, mentre, secondo le ricerche di E. Hoffmann (1) e di Tiemann e Will (2), l'esperetina (corrispondente prodotto di scissione dell' esperidina) è in fogliuzze bianche madreperlacee, che anneriscono a 224° e fondono a 226°, mi avevano fatto smettere l'idea che la diosmina potesse essere identica alla esperidina.

A questo punto mi pervenne sott'occhio la Memoria del Shimoyama, di cui sopra feci menzione. Tale Memoria è dedicata per

(1) *Berl. Ber.*, 1876, p. 685.
(2) *Berl. Ber.*, 1881, p. 946.

Digitized by Google

intero ad uno studio botanico sulla struttura delle foglie delle diverse specie di barosma (betulina, crenulata, crenata, serratifolia, ecc.) che l'A. intraprese per soddisfare al desiderio manifestatogli dal prof. Flückiger, ed in essa il Shimoyama dice, che *è rimarchevole il deposito di cristalli che si osserva nelle cellule poligonali dell'epidermide delle foglie di barosma betulina, cristalli che sono aggruppati ora come penne, ora come sfere, che ricordano in qualche modo gli sferocristalli di inulina, e si dimostrano come esperidina* (und sich als Hesperidin erwiesen). *Essi sono insolubili in acqua ed alcole, facilmente solubili in acido acetico e liscivia di potassa, nell'ultimo caso con colorazione gialla.*

Da questi pochi cenni io devo ritenere che il Shimoyama non abbia fatto uno studio della sostanza isolata, e che semplicemente sia stato condotto a ritenere la sostanza come esperidina solo per le poche reazioni di microchimica vegetale sopramenzionate. Se così fosse mi pare sia troppo arrischiato il giudizio del dott. Shimoyama, perchè senza volere affermare che la diosmina sia diversa dalla esperidina, faccio rilevare che, in quanto esposi più sopra, si riscontra qualche fatto che sta contro l'asserzione del Shimoyama.

In seguito alla pubblicazione di quest'ultimo, confesso però che un'altra volta è tornato in me il sospetto di una possibile identità tra diosmina ed esperidina, ed ho voluto rivedere la letteratura sull'esperidina. Da tale rivista, di una certa importanza relativamente alla composizione della mia diosmina, ho potuto rilevare quanto segue:

1. che Paternò e Briosi per la esperidina da loro preparata ottennero all'analisi (1):

Carbonio	53,8	53,08 %
Idrogeno	5,88	5,95 »

risultati concordanti con quelli che io ottenni per la mia diosmina;

2. che E. Hoffmann (2) dice: « Paternò e Briosi pare abbiano trovato (per l'esperidina) un percento d'idrogeno maggiore e di carbonio minore per incompleto disseccamento, poiche i corpi formati da sottilissimi aghi, come già Hlasiwetz mostrò perdono

(1) *Gazzetta chimica ital.*, t. VI, 169.
(2) loc. cit.

Digitized by Google

spesso difficilissimamente e solo in una corrente d' aria a 150° tutta l'umidità igroscopica ».

Ora siccome la diosmina da me analizzata, di cui diedi sopra i risultati, era stata disseccata nel vuoto sull' acido solforico per parecchi giorni (una volta anche per un mese) mi restava a vedere, se l' obbiezione fatta dall'Hoffmann potesse valere anco per la mia diosmina.

E poichè F. Tiemann e W. Will nel loro lavoro completo sull'esperidina (1) dicono, che questa sostanza dopo disseccamento a temperature comprese tra 100° e 180°, dà sempre risultati concordanti, volli analizzare la diosmina mia dopo completo disseccamento a 150-160°.

Feci il disseccamento contemporaneamente di una porzione di diosmina che era stata per circa un mese e mezzo sull'acido solforico nel vuoto, e di una porzione che era stata tra carta, esposta all'aria per più d'un mese. I risultati avuti sono i seguenti:

I. gr. 0,850 di diosmina, ch' era stata all' aria per disseccamento completo in una corrente d'aria secca a 150-160°, perdettero gr. 0,0345 d'acqua;

II, gr. 0,941 di diosmina, che era stata nel vuoto per disseccamento come sopra a 150-160°, perdettero gr. 0,041 d'acqua.

Cioè in 100 parti:

Acqua perduta	4,05	4,35.
	I	II

Ulteriormente analizzai la sostanza che aveva perduto il 4,05 % d'acqua, perchè era la più pura, ed i risultati di un'analisi, che ho ragione di ritenere esatta, fanno ammettere un percento:

di carbonio = 57,77
d' idrogeno = 6,00.

Queste quantità centesimali sono ben diverse da quelle richieste dall'esperidina secca di Hoffmann, e di Tiemann e Will.

Pertanto da tutto quello che fin qui venni esponendo parmi si possa dedurre:

O che contro l'affermazione del Shimoyama la diosmina non sia identica alla esperidina, ma solamente molto somigliante;

(1) loc. cit.

Digitized by Google

o che, se vi ha identità tra diosmina ed esperidina, deve ammettersi:

1. che vi sia errore, forse di stampa (226° invece di 126°?) nel punto di fusione dato per l'esperidina da Hoffmann, e da Tiemann e Will;

2. che, stando all'ultima analisi da me data per la diosmina disseccata a 150°, l'esperidina disseccata oltre a 100° abbia una composizione diversa da quella data da Hoffmann, Tiemann e Will. Il che, invero, mi sembra poco probabile, tanto più che la formola data dai detti chimici per l'esperidina si presta benissimo a spiegare le reazioni che avvengono quando l'esperidina viene sottoposta ai diversi reagenti.

Intorno a tale formola dell'esperidina devo però menzionare che il Tanret (1), pur ammettendo i risultati analitici di Hoffmann, Tiemann e Will, la ritiene non sufficiente a spiegare da una parte l'aumento di peso ch'egli osserva durante la scissione dell'esperidina con gl'idratanti e dall'altra la formazione ch'egli constata non di solo glucosio, come Hoffmann, Tiemann e Will ammettono, ma di un miscuglio di 1 p. d'isodulcite e di 2 p. di glucosio.

Ora questo fatto, qualora si dovesse ammettere con Shimoyama l'identità della diosmina con l'esperidina, spiegherebbe la differenza che vi ha tra il punto di fusione da me riscontrato nell'osazono dalla diosmina e quello del fenilglucosazono, essendochè se questo ultimo fonde a 204-205°, l'osazono che deriva dall'isodulcite, fonde a 180° (2) solamente.

Per gentilezza usatami dal prof. Paternò, al quale in questa occasione porgo sentiti ringraziamenti, ho potuto avere un campione dell'esperidina estratta dai frutti del citrus aurantium *Risso*, e spero di poter presto istituire tra la vera esperidina e la mia diosmina qualche esperienza comparativa decisiva, onde riferire in una delle prossime sedute dell'Istituto qualche cosa sulla identità o diversità dei due prodotti.

Intanto spero che il dott. Shimoyama vorrà riconoscere che io da un pezzo mi occupo dello studio chimico della diosma, e che, qualora si trattasse di diversità tra diosmina ed esperidina, mi lascerà libero il campo per studiare la prima.

Padova — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università, 25 Febbraio 1888.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. 49, p. 20.
(2) Fischer. *Berl. Ber.*, t. XX, p. 1092.

Digitized by Google

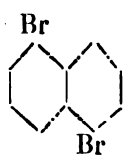
Sull'acido α monobromoftalico;

nota di I. GUARESCHI

Nella mia Memoria « Ricerche sui derivati della naftalina. Torino, 1883 », emisi il dubbio che l'acido monobromoftalico di Faust e Pechmann, fusibile a 138-140°, e la cui anidride fonde a 60-65°, non sia l'acido α (ossia orto), ma bensì l'acido β (ossia meta). In quella Memoria io descrissi un nuovo acido monobromoftalico, fusibile a 174-176°, la cui anidride fonde a 132-133°, ottenuto ossidando con permanganato potassico la mia bromonitronaftalina fusibile a 122°,5 e la bromoamidonaftalina corrispondente, fusibile a 63-64°. Ammesso che l' acido di Faust e Pechmann fosse l' acido α, il mio acido doveva necessariamente essere il β, ossia meta. Nella stessa Memoria (pag. 23), dissi che probabilmente l' acido mio era identico con quello che Smith ottenne ossidando il tetrabromoβnaftolo con permanganato potassico e la cui anidride fondeva a 125° (1).

Meldola ottenne poi il mio acido fusibile a 176°, ossidando la bibromonaftilamina (2) fusibile a 105°, e riconobbe essere questo identico coll'acido di Smith.

In una nota *sulla γ dicloronaftalina e l' acido ortocloroftalico* (3) ho fatto osservare che il vero acido α bromoftalico, cioè il mio, si forma ossidando la bibromonaftalina fusibile a 131°,5 e per la quale è fuori di dubbio la formola:



Il questo frattempo Nourrison (4) trovò il vero acido β bromoftalico, che fonde a 168°.

(1) *Journ. of Chem. Soc.* Vol. 35, pag. 792.

(2) *Journ. of Chem. Soc.*, 1885. Vol. 47, pag. 513-514.

(3) *Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino,* 1886. Vol. XXI. — *Chem. Centralbl.* T. LVIII, pag. 794. — *Berichte,* 1886, pag. 135.

(4) *Berichte,* XX, pag. 1016.

Digitized by Google

La conoscenza della costituzione degli acidi ftalici sostituiti è della più grande importanza per stabilire la costituzione di moltissimi derivati della naftalina.

Anche dopo tutto ciò, in alcuni libri recenti e pregievoli sulla naftalina, si trova indicato erroneamente l'acido di Faust e Pechmann come fosse l'acido α. Credo quindi utile descrivere il metodo col quale ho ottenuto l'acido α dalla bibromonaftalina fusibile a 131°,5 e descriverne le principali proprietà.

Ossidai questa bibromonaftalina nel modo seguente e per porzioni di 2 a 3 gr. ogni volta: 2 gr. di bibromonaftalina furono sciolti in 30 c. c. di acido acetico glaciale e mescolati con gr. 4 di anidride cromica in 20 c.c. di acido acetico. Scaldai un quarto d'ora a b. m. sino a che ebbi un liquido di un bel verde: diluito questo liquido con 10 volte il suo volume d'acqua fu filtrato per togliere un poco di precipitato giallo, poi evaporato a b. m.; il residuo fu ripreso con acqua e di nuovo evaporato, poi sciolto in poca acqua fu filtrato per separare un poco di residuo rosso. La soluzione fu scaldata con soda e carbonato sodico, filtrata, concentrata, poi acidulata con acido solforico e ripetutamente estratta con etere. Dall'etere si ottiene un residuo bianchissimo cristallino che fu cristallizzato varie volte dall'acqua. Il prodotto ottenuto è nella proporzione del 50 % circa, della quantità teorica.

L'acido così ottenuto fonde costantemente a 178°,5 ed all'analisi diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2955 di sostanza fornirono gr. 0,4252 di CO_2 e gr. 0,0635 di H_2O.

II. Gr. 0,2241 fornirono gr. 0,1739 di AgBr. Da cui la composizione centesimale seguente:

		Trovato	Calcolato per $C_6H_3Br\ (COOH)_2$
C	=	39,23	39,17
H	=	2,37	2,04
Br	=	33,00	32,65

Quest'acido cristallizza in prismi rombici, incolori, brillanti, friabili: fonde a 178°,5 (con un termometro Geisler che segnava 0° nel ghiaccio e 99°,9 sotto 745 mm.); durante la fusione sviluppa bollicine, dando un anidride che fonde a 133-134°. Si scioglie nell'acqua fredda, ma più nell'acqua bollente.

Nelle mie prime ricerche trovai 174-176° pel punto di fusione dell'acido e 131-132° per l'anidride. Meldola trova 174° per l'acido

Digitized by Google

che ottenne dalla bibromonaftilamina e dal tetrabromoβnaftolo, e 133-135° per l'anidride (loc. cit., pag. 511-512).

Il *sale di bario*, ottenuto per doppia decomposizione del sale d'ammonio, cristallizza in lamelle madraperlacee riunite a rosetta, anidre, pesanti. Solo a temperatura alta si scompone. È poco solubile nell'acqua. Quando si mescola il sale d' ammonio in soluzione con soluzione di cloruro baritico non si ottiene precipitato, basta scaldare a 60-70° per avere un bel precipitato cristallino. In modo identico si comporta anche l'acido preparato dalla bromonitronaftalina e dalla bromoamidonaftalina.

All'analisi diede:

Gr. 0,3320 di sale secco a 115-120° diedero gr. 0,2055 di $BaSO_4$; cioè:

	trovato	Calcolato per $C_6H_3Br(COO)_2Ba$
Bario %	36,38	36,05

Il *sale di piombo* è un precipitato bianco pochissimo solubile nell'acqua.

Il *sale d'argento* è un precipitato polverulento, bianco, poco solubile nell'acqua anche a caldo.

L'*anidride* $C_6H_3Br\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ si ottiene sublimata in piccoli aghi brillanti, fusibili a 133-134° in liquido incoloro facilmente ricristallizzabile. È in tutto identica a quella già da me ottenuta nel 1883. Coll'acido solforico e fenolo fornisce una ftaleina bromurata, che colla potassa si colora in un bel violetto-porporino.

Quest' acido, che evidentemente è l' acido α bromoftalico, è dunque identico con quello da me prima ottenuto dalla bromonitronaftalina fusibile a 122°,5 e dalla bromoamidonaftalina fusibile a 63-64°; come pure identico con quello dal tetrabromoβnaftol (Smith) e dalla bibromonaftilamina, fusibile a 105° (Meldola).

L'acido β è quello di Nourrison. I punti di fusione dei due acidi e delle loro anidridi sono:

Acido ortobromoftalico	α 178°,5	Guareschi
Anidride »	α 133-134°	id.
Acido metabromoftalico	β 168°	Nourrison
Anidride	β 106-108°	id.

Digitized by Google

È quindi quasi fuor di dubbio che l' acido bromoftalico di Faust e Pechmann, fusibile a 138-140° e la cui anidride fonde a 60-65°, sia, come già ho ammesso fin dal 1883, una miscela dei due acidi α e β. Il punto di fusione 138-140° inferiore di 28 gradi a quello dell'acido β di Nourrison, avrebbe già dovuto far dubitare che l' acido di Faust e Pechmann non sia l' α; tutti i derivati α dell'acido ftalico hanno un punto di fusione superiore a quelli corrispondenti β.

Torino, R. Università. Istituto di Chimica farm. e tossicologica, gennaio 1888.

Sui calori specifici di alcuni metalli dalla temperatura ordinaria fino a 320°;

nota del prof. A. NACCARI.

Cominciai queste esperienze destinate a determinare quanto calore sia necessario per riscaldare metalli diversi dalla temperatura ordinaria fino a 320° circa, quando gli studi sperimentali intorno a tale argomento erano solamente quelli del Dulong e del Petit, del Bèede e del Byström. Recentemente il Pionchon imprese uno studio consimile, ma esteso a temperature molto più alte e ne pubblicò una parte. Però l'esperienze del Pionchon sono poco numerose appunto in quell'intervallo di temperatura in cui son comprese le mie.

È facile dimostrare che lo stato delle nostre cognizioni rendeva opportuno questo lavoro. Il Dulog e il Petit (1) diedero soltanto i valori del calore specifico medio per gl' intervalli 0-100° e 0-300° senza indicare i valori direttamente ottenuti dalle esperienze. Queste vennero eseguite con grandi quantità di sostanza. Le temperature vennero ridotte a quelle che sarebbero state date dal termometro ad aria. Due cause di errore possono aver influito sui valori ottenuti. I metalli venivano immersi direttamente nell'acqua, anche quando essi avevano temperatura superiore ai 100°, e nell'atto dell'immersione veniva quindi vaporizzata dell'acqua e

(1) *Journal de l'École Polytecnique*, 1820.

Digitized by Google

perduto del calore che non si poteva calcolare. Per riscaldare i metalli si tenevano immersi in un liquido: quand' essi venivano trasportati nel calorimetro, portavano certamente con sè un po' di quel liquido. Si faceva per ciò una correzione, ma questa doveva sempre essere alquanto incerta.

Il Bède (1) pubblicò nel 1856 una memoria sul calore specifico dei metalli a varie temperature, memoria cui tuttora si ricorre per avere indicazioni intorno a questo argomento. In verità l'esperienze furono condotte in modo da far dubitare della esattezza dei valori ottenuti.

Per riscaldare il metallo prima della operazione calorimetrica, il Bède lo poneva in un tubo di vetro che stava entro un bagno d'olio riscaldato da una fiamma. Il termometro, che doveva dare la temperatura del metallo all'atto dell' immersione , non istava dentro il tubo, ma immerso nell'olio circostante, e quindi molto probabilmente segnava una temperatura diversa da quella del metallo.

Nel calcolo delle esperienze non si tenne conto delle perdite di calore sofferte dal calorimetro fra l'istante dell' immersione e quello in cui vien raggiunta la temperatura finale, affidandosi all'espediente del Rumford. Le temperature non vennero riferite al termometro ad aria. Si lasciavano cadere i metalli anche se riscaldati sopra 100° nell'acqua e non si fece alcuna correzione per la produzione del vapore. In più casi un punto importante nell'andamento del fenomeno fu determinato con una sola esperienza. Così avvenne, per esempio, per lo zinco e per lo stagno a 210°, pel rame a 250°. Il grado di precisione non arriva in qualche caso al 2 %.

Il Byström (2) pubblicò nel 1860 uno studio sui calori specifici dei metalli ad alte temperature, ma i valori da lui ottenuti sembrano ancor meno esatti di quelli del Bède.

Parlerò solamente dei calori specifici fra 15° e 300°, tacendo del modo strano ed arrischiatissimo in cui il Byström pretese di estendere il suo studio fino a 1000 e più gradi.

L'esperienze vennero solamente eseguite con ghisa, acciaio e argento. Nessuna cura fu presa per evitare l'errore prodotto dalla

(1) Bède, *Recherches sur les chaleurs specifiques de quelques métaux à différentes températures*. Mém. couronnès et Mém. des savants étrangers, publiés par l'Académie R. de Belgique, t. XXVII, 1855-56.

(2) Byström, *Ofversigt af k. Vetenskap-Akademiens* 1860, v. 17, p. 307. Stockholm, 1861.

Digitized by Google

vaporizzazione dell'acqua quando s'immerge in essa un corpo riscaldato al di sopra di 100°. Il termometro dell' apparato riscaldante non fu confrontato col termometro ad aria. L' A. asserisce che era perfettamente calibrato e che lo zero non si spostò durante le operazioni, ma per ridurne le indicazioni a quelle che avrebbe dato un termometro ad aria si applicarono a quel termometro, benchè fosse di tutt'altra provenienza, le correzioni date dal Regnault per uno de' suoi. La correzione per la colonna sporgente era per quel termometro grandissima, perchè, anche quando la temperatura del bagno era 300°, il termometro era immerso in esso solamente fino al punto che corrispondeva a 9°. La correzione calcolata dall'A. in un modo diverso dall'ordinario e molto discutibile era per 250° eguale a 3°,5. Calcolata nel modo ordinario sarebbe stata 7°,7, il che dimostra la grande incertezza che ne deriva ai valori del calore specifico.

L'apparato riscaldante non fu tenuto a costante temperatura. Il metallo, su cui si voleva sperimentare, si lasciava cadere nel calorimetro, quando la temperatura del bagno passava per il valore fissato, e ciò alternativamente, quando la temperatura ascendeva e discendeva.

Estendendo le sue esperienze fino ad alte temperature nel modo incertissimo a cui ho fatto allusione, il Byström trovò che i calori specifici della ghisa e dell'acciaio risultavano eguali alla temperatura di 881°. Egli ne dedusse che a quella temperatura non aveva influenza sul calore specifico di quelle sostanze la diversa quantità di carbonio, e che dovevano essere eguali fra loro a quella temperatura i calori specifici del carbonio e del ferro puro. Ammessa questa conclusione, che del resto esperienze posteriori dimostrarono grandemente erronea, il Byström prese per il calore specifico del ferro puro a 881° quello trovato per la ghisa e per l'acciaio, e preso dalle esperienze del Regnault, il calore specifico del ferro puro a 100°, con questi due soli punti costruì una curva, da cui dedusse il calore specifico del ferro puro con cinque cifre decimali da 0° a 1400°.

In modo simile fu costruita la tabella che dà il Byström per il calore specifico del platino da 0° a 1600°.

Descrizione dell' esperienze.

L'apparato riscaldante da me adoperato è costituito da un cilindro di ferro con doppia parete. Lo spazio centrale è occupato

Digitized by Google

da aria ed è aperto al di sopra: di sotto può chiudersi nel modo che si dirà. Lo spazio anulare è destinato a contenere un liquido bollente; esso non ha che due fori sulla base superiore. Un tubo di ferro, che parte da uno di questi fori, s'innalza per un certo tratto verticalmente, poi si ripiega ed in questo secondo tratto è circondato da un refrigerante. Così il liquido bollente, venendo opportunamente regolata l'ebollizione, ricade e la temperatura d'ebollizione si mantiene costante anche se il liquido non è perfettamente omogeneo.

Lo spazio centrale vien chiuso al di sotto da una lamina che scorre lungo due guide. Dando un colpo all'asta che è congiunta con quella lamina, si fa che venga a trovarsi al di sotto dello spazio centrale un foro praticato nella lamina stessa. Così resta aperta l' estremità inferiore di quello spazio. Al di sopra esso è chiuso mediante un tappo con due fori. Attraverso uno di questi passa un filo metallico che sostiene una cestella di rete metallica. In questa si pone il metallo su cui si sperimenta ridotto per lo più in bastoncino cilindrici. Attraverso l'altro foro passa il cannello d'un termometro, il cui bulbo sta nel mezzo della cestella, circondato d'ogni parte dai pezzi del metallo.

I calorimetri adoperati sono di lamina d'ottone e sul fondo di essi sta una reticella di ottone sostenuta da un telaino dello stesso metallo. Essa impedisce che il corpo immerso nel calorimetro vada a contatto del fondo. L'agitatore è di lamina sottile di ottone.

Il calorimetro sta al solito entro un vaso maggiore pure di ottone. Questo è posto dentro un vaso ancora più grande, e nel secondo intervallo v'è acqua. Un disco di legno copre i due intervalli e anche parte dello spazio riservato al calorimetro lasciando soltanto l'apertura centrale al passaggio del metallo e del termometro. Il termometro del calorimetro ha il grado diviso in cinquanta parti. Fu costruito dal Baudin.

Il calorimetro è scorrevole lungo una guida di ottone. Esso occupa ordinariamente la parte di mezzo della guida ed è difeso da schermi posti da una parte e dell' altra. Due apparati riscaldanti eguali stanno alle due estremità del tavolo su cui è fissata la guida. Il calorimetro può venir portato tanto sotto l'uno, quanto sotto l'altro apparato riscaldante purchè si sollevi lo schermo corrispondente. Le cose vennero disposte in questo modo per accelerare il lavoro ed evitare i troppo frequenti cangiamenti del liquido nell'apparecchio riscaldante. Dei due apparecchi l'uno con-

Digitized by Google

teneva per lo più acqua, e ciò perchè molto frequentemente occorrono dei riscontri a 100°.

Non potendo portare al di sotto degli apparati riscaldanti il calorimetro col termometro, il quale è lungo circa mezzo metro, adottai il partito di sollevare il termometro, opportunamente bilanciato da un contrappeso, all' istante in cui il calorimetro va portato sotto l'apparecchio riscaldante, e immergerlo novamente nel calorimetro appena questo sia ritornato nella posizione normale.

Esaminai se questo modo di operare portasse errore sensibile e mi accertai di poterlo seguire con sicurezza, perchè nel breve tempo, che il termometro sta sollevato, la sua temperatura varia pochissimo.

Gli apparati riscaldanti vengono portati alla temperatura necessaria mediante uno o due anelli di fiamme a gas, che lambiscono la superficie laterale dei recipienti di ferro.

Per difendere il calorimetro dal calore che il recipiente di ferro può inviare ad esso nei brevi istanti in cui gli sta sotto, un disco di legno viene interposto facendolo girare intorno ad un asse eccentrico in piano orizzontale. L'asse è quello stesso che sorregge il recipiente di ferro. Il disco è forato per lasciar passare la sostanza su cui si sperimenta. Lo spazio che la sostanza deve percorrere nell'aria esterna per passare nel liquido del calorimetro, è brevissimo, sicchè non v'è da temere perdita sensibile di calore. L'operazione poi si fa così rapidamente e il calorimetro è tanto difeso, che è pur trascurabile la quantità di calore che l'apparato riscaldante può inviare al calorimetro sottoposto. Apposite esperienze confermarono le previsioni fatte.

Per abbreviare il tempo durante il quale succede la trasmissione di calore, viene agitato in quel periodo anche il corpo immerso. Il liquido del calorimetro viene inoltre mescolato continuamente da apposito agitatore.

I termometri adoperati negli apparecchi riscaldanti vennero accuratamente confrontati col termometro ad aria del Jolly. Quelli del calorimetro vennero confrontati fra loro e con un campione del Baudin.

Per i primi particolarmente la verificazione del punto 100 venne frequentemente eseguita. Cercai che la correzione per la colonna sporgente fosse sempre quanto più piccola era possibile, scegliendo opportunamente quello tra i quattro termometri adoperati che meglio si prestava all'esperienze da farsi. Anche questi

Digitized by Google

termometri erano stati costruiti dal Baudin e, fatta eccezione per uno di essi che richiese una correzione particolarmente accurata, non si scostano molto dal termometro ad aria.

Per evitare l' errore prodotto dall' immersione nell' acqua di corpi che abbiano temperatura superiore a 100°, dopo aver tentato parecchi altri espedienti, adottai il partito di porre nel calorimetro del petrolio che bollisse ad alta temperatura. Non potrebbe servire allo scopo il petrolio di tal genere che si trova in commercio e si adopera come lubrificante. Dovetti per ciò distillare delle quantità considerevoli di petrolio comune separandone la piccola porzione che bolle tra 330° e 380°. Similmente da petrolii più pesanti estrassi la porzione opportuna, escludendo quella che bolle a temperatura troppo alta ed è troppo viscosa. Con una doppia distillazione necessaria per ottenere sufficiente omogeneità potei ottenere il liquido calorimetrico, del quale di tratto in tratto determinai il calore specifico alle temperature opportune valendomi dello zinco.

La variazione di calore specifico sofferta da questo petrolio durante una serie di esperienze fu sempre molto piccola. Le correzioni per l'influenza dell'ambiente sul calorimetro furono eseguite sempre così. Dalle osservazioni del termometro fatte per alcuni minuti e di minuto in minuto prima dell'immersione, io deducevo la variazione per minuto della temperatura del calorimetro. Questa temperatura si teneva sempre più bassa di quella dell'ambiente e possibilmente di tanto che la temperatura finale del calorimetro dopo l'immersione fosse poco superiore a quella dell'ambiente. Da quelle osservazioni deducevo altresì la temperatura del calorimetro nell'istante dell'immersione. Mezzo minuto dopo questo istante si riprendevano le osservazioni del termometro del calorimetro che si facevano per un certo tratto ogni mezzo minuto, poi di minuto in minuto. Le osservazioni fatte dopo l' istante, in cui la trasmissione del calore entro il calorimetro era finita, davano la variazione per minuto della temperatura del calorimetro in quelle condizioni. Ammettendo la proporzionalità fra queste variazioni e le corrispondenti differenze di temperatura fra il calorimetro e l'ambiente, stabilivo due equazioni, dalle quali deducevo la temperatura dell'ambiente, e la variazione di temperatura del calorimetro per ogni grado di differenza di temperatura e per ogni minuto. Questi due valori servivano a calcolare le correzioni dall'istante dell'immersione a quello cui spettava la temperatura finale.

Digitized by Google

Nella massima parte dei casi le correzioni erano piccole perchè veniva scelta, opportunamente, come s'è detto, la temperatura iniziale del calorimetro rispetto a quella dell'ambiente e perchè la forte agitazione del liquido rendeva rapida la trasmissione del calore.

In queste esperienze, che durarono a lungo per le molte modificazioni del metodo e degli apparecchi, ebbi il valido aiuto del Dott. Guglielmo dapprima, poi del Dott. Battelli.

Seguono i valori ottenuti sperimentando sulle varie sostanze.

Cadmio puro.

Il cadmio adoperato in queste esperienze mi fu procurato cortesemente dal mio collega Prof. Fileti, che lo fece depurare nel suo Laboratorio.

Nella tabella seguente, come nelle altre che riporterò più innanzi, la prima colonna segnata *P* contiene il peso in grammi del metallo, la seconda quello *p* della cestella, la terza l' equivalente in acqua *A* del calorimetro, del liquido contenuto e degli accessori, la quarta la temperatura *T* dell'apparecchio riscaldante, la quinta quella t_1 del calorimetro all'atto dell'immersione, la sesta quella finale t_2 del calorimetro. Tutte queste temperature vennero debitamente corrette. La settima colonna contiene il calore specifico, l'ottava la media dei calori specifici trovati per un stesso intervallo.

P	*p*	*A*	*T*	t_1	t_2	*C*	*c*
101,65	2,98	435,6	99,33	14,539	12,598	0,05618	
»	»	171,5	99,5	23,421	20,287	5576	0,05600
»	»	»	»	23,223	20,566	4711	
»	»	»	»	22,876	20,216	5595	
101,65	3,01	172,9	179,0	19,470	13,900	0,05664	
»	»	»	180,0	19.096	13,470	5672	0,05685
»	»	»	181,3	19,111	13,370	5718	
101,63	2,98	312,1	256,5	22,904	18,290	5790	
»	»	»	»	22,236	17,592	5810	0,05798
»	»	»	»	22,473	17,679	5793	
51.1	3,45	173,7	295,0	21,998	16,787	5832	
»	»	»	298,0	22,158	16,888	0854	0,05839
»	»	»	295,0	22,350	17,160	5832	

Digitized by Google

Da queste esperienze si deduce, che per riscaldare un grammo di cadmio da 21 a 300° occorre una quantità di calore q espressa da

$$q = 0{,}055\,(t-21) + 13{,}212.\,10^{-6}\,(t-21)^3 - 0{,}03945{,}10^{-6}\,(t-21)^3.$$

Col metodo dei minimi quadrati si ha la formola di due termini

$$q = 0{,}055107\,(t-21) + 11{,}89.10^{-6}\,(t-21)^2,$$

che rappresenta bene anch'essa l'esperienze.

Di qui il calore specifico vero

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}055107 + 23{,}78.10^{-6}(t-21).$$

Ne segue	a	21°	γ	=	0,0551,
	»	50	»	»	558,
	»	100	»	»	570,
	»	150	»	»	582,
	»	200	»	»	594,
	»	250	»	»	606,
	»	300	»	»	617,

Cadmio impuro.

Sperimentai anche su cadmio impuro del commercio per mettere in chiaro se le impurità di questo producessero effetto sulle variazioni dei calori specifici.

L' esperienze vennero fatte solamente intorno a 100° e a 290°.

Riferisco qui sotto i valori ottenuti. Valgono per questa e per le tabelle simili che seguono le indicazioni date poco fa rispetto ai valori contenuti nelle varie colonne.

94,48	2,95	171,9	09,4	25,588	23,197	0,05603	0,05607
»	»	»	»	25,251	22,845	5608	
»	»	»	»	26,546	24,181	5610	
94,48	2,95	171,9	286,0	31,580	23,030	0,05822	0,05839
62,80	»	»	293,3	29,200	23,107	5871	
»	»	»	292,9	28,096	23,025	5853	

Digitized by Google

Il secondo valore è eguale a quello trovato per il cadmio puro. La differenza fra il primo e quello corrispondente che spetta al cadmio puro, è dell'1,5 per 1000, e non si può asserire con sicurezza ch'essa sia maggiore dell'errore probabile.

Questo cadmio era molto impuro. Venne dunque confermato ciò che era del resto probabile, che cioè, se anche i metalli non sono rigorosissimamente puri, i calori specifici, anche a temperature elevate, non differiscono notevolmente da quelli spettanti ai metalli purissimi.

Tutti i metalli adoperati in queste esperienze, eccetto il caso dove ci sia una speciale indicazione, s' intende che sono dei più puri che si possano acquistare presso le buone fabbriche di prodotti chimici, il che certo non vuol dire che sieno veramenti puri.

Zinco.

89,00	2,95	390,9	99,4	20,852	19,118	0,09388	0,09392
»	»	»	»	23,208	21,527	9376	
»	»	»	»	21,290	17,565	9411	
89,13	3,52	179,9	170,6	17,590	13,405	0,09473	0,09503
»	»	»	»	17,269	13,052	9526	
»	»	»	»	18,434	14,266	9484	
»	»	»	»	17,139	12,915	9530	
99,13	3,52	179,9	242,0	22,524	16,098	0,09641	0,09636
»	»	»	241,5	23,465	17,077	9649	
»	»	»	240,8	22,306	15,900	9631	
»	»	»	240,2	22,690	16,323	9604	
30,20	3,45	173,7	320,1	21,396	15,719	9808	0,09843
»	»	»	320,3	21,770	16,121	9836	
»	»	»	320,4	21,169	15,503	9886	

Di qui si deduce che per riscaldare 1 gr. di zinco da 18° alle temperature indicate nella prima colonna della tabella seguente occorrono le quantità di calore indicate nella seconda colonna.

Digitized by Google

T	q	q_1
99,4	7,64	7,60
174,5	14,88	14,88
241,0	21,47	21,51
320,0	29,70	29,66

La formula con due termini scritta qui sotto fu calcolata col metodo dei minimi quadrati. Essa dà i valori q_1 contenuti nella 3ª colonna della tabella precedente.

$$q=0{,}0915\,(t-18)+22{,}2.10^{-6}\,(t-18)^2.$$

Ne segue

$$\gamma=\frac{dq}{dt}=0{,}0915+44{,}4.10^{-6}\,(t-18).$$

Questa formola dà i seguenti valori di γ

τ	γ
18°	0,0915
50	929
100	951
150	974
200	996
250	1018
300	1040

Ferro.

116,67	3,52	435,6	99,3	15,282	12,721	0,1114	0,1119
»	»	»	»	15,158	12,579	0,1119	
»	»	»	»	15,341	12,763	0,1122	
»	»	»	»	15,177	12,602	0,1119	
116,67	3,52	320,9	174,3	20,191	13,688	0,1139	0,1142
»	»	»	173,7	21,116	14,634	0,1144	
»	»	»	172,8	23,480	17,138	0,1144	
116,67	3,00	329,9	246,0	23,659	13,606	0,1186	0,1189
72,9	»	»	250,4	22,714	16,186	0,1189	
»	»	»	250,4	23,403	16,874	0,1192	
29,2	3,45	173,7	317,1	23,711	17,184	0,1214	0,1224
»	»	»	311,4	22,545	15,987	0,1231	
»	»	»	309,0	22,150	15,702	0,1226	

Digitized by Google

Secondo queste esperienze per riscaldare da 15° a T un grammo di ferro occorre la quantità q data dalla seguente tabella;

T	q	q_1	q_2
99	9,40	9,29	9,40
173	18,01	18,09	18,16
249	27,75	27,75	27,75
312	36,25	36,23	36,25

La formula seguente con due termini fu calcolata col metodo dei minimi quadrati. Essa dà i valori q_1, che per i primi due punti si scostano un po' troppo dai valori sperimentali.

$$q=0,10603\,(t-15)+53,726.10^{-6}\,(t-15)^2$$

Meglio si conforma ai fenomeni la seguente formola di tre termini.

$$q=0,10912\,(t-15)+29,032.10^{-6}\,(t-15)^2+ \\ +0,048858.10^{-6}\,(t-15).$$

Questa dà i valori q_2 registrati nella quarta colonna della tabella precedente. Se ne deduce

$$\gamma=\frac{dq}{dt}=0,10912+58,064.10^{-6}\,(t-15)+ \\ +0,146574.10^{-6}\,(t-15)^2,$$

e quindi

a	15°	$\gamma=$ 0,1091
	50	0,1113
	100	0,1151
	150	0,1196
	200	0,1249
	250	0,1309
	300	0,1376

La formula con tre termini differisce poco da quella del Pionchon che è

$$q=0,11012t+25,533.10^{-6}t^2+0,05467.10^{-6}\,t^3.$$

Digitized by Google

Argento.

91,35	2,98	171,5	99,5	22,774	20,368	0,05581	
»	»	»	»	23,526	21,122	5631	0,05618
»	»	»	»	33,080	20,659	5641	
91,35	2,98	311,5	177,4	16,366	13,544	0,05666	
»	»	»	180,6	18,042	15,185	5685	0,05654
»	»	»	176,1	17,182	14,424	5612	
91,35	2,98	312,9	256,8	21,654	17,498	0,05730	
»	»	»	»	20,693	16,501	5756	0,05739
»	»	»	256,5	21,796	17,647	5730	
46,03	3,45	173,7	311,4	20,781	15,766	0,05793	
»	»	»	310,8	21,934	16,910	5827	0,05812
»	»	»	318,2	22,220	17,077	5817	

La tabella seguente dà nella seconda colonna la quantità di calore q necessaria a riscaldare 1 gr. di argento da 23° a T.

T	q	q_1
99	4,271	4,241
178	8,767	8,780
257	13,438	13,453
313	16,857	16,846

La seguente formula calcolata col metodo dei minimi quadrati dà i valori q_1 della tabella precedente.

$$q = 0{,}054984(t-23) + 10{,}706.10^{-6}(t-23)^2$$

Di qui

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}054984 + 21{,}412.10^{-6}(t-23)$$

Si ha quindi

a t =	23	γ =	0,05498
	50		5556
	100		5663
	150		5770
	200		5877
	250		5984
	300		6091

Digitized by Google

Rame.

131,7	2,98	261,5	99,4	17,878	13,954	0,09341	
»	»	»	99,3	16,551	12,544	9400	0,09360
»	»	»	»	16,950	12,987	9340	
131,7	2,98	320,9	171,6	20,560	14,609	0,09383	
»	»	»	170,3	21,830	15,972	9400	6,09389
»	»	»	171,2	21,491	15,593	9386	
85,1	2,98	312,1	255,3	22,184	15,740	0,09471	
»	»	»	254,8	22,146	15,691	9509	
»	»	»	254,8	22,933	16,492	9521	
22,25	3,45	173,7	247,3	19,458	16,242	9559	0,09514
»	»	»	238,4	19,027	15,809	9594	
»	»	»	256,2	20,169	16,848	9528	
22,25	3,45	173,7	323,9	20,329	16,021	0,09556	
»	»	»	320,4	21,824	17,579	9580	0,09570
»	»	»	318,9	21,352	17,121	9574	

La quantità di calore q necessaria a riscaldare un grammo di rame da 17° a T secondo l'esperienze riferite, è data dai valori registrati nella seconda colonna della tabella seguente

T	q	q_1
99	7,68	7,65
171	14,45	14,49
253	22,44	22,41
321	29,08	29,09

La formula seguente, calcolata col metodo dei minimi quadrati, dà i valori q_1 contenuti nella terza colonna della tabella precedente.

$$q = 0{,}092455\,(t-17) + 10{,}629.10^{-6}(t-17)^2$$

Di qui

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}092455 + 21{,}258.10^{-6}(t-17)$$

Digitized by Google

Pertanto	a	17°	γ = 0,09245
		50	9316
		100	9422
		150	9528
		200	9634
		250	9740
		300	9846

Nichel.

Questo metallo era in cubetti. Era poroso e nel calorimetro assorbiva del petrolio che bisognava dopo ogni esperienza espellere accuratamente mediante forte riscaldamento.

74,45	2,98	261,5	99,3	15,250	12,517	0,1104	0,1101
»	»	»	»	15,843	13,141	0,1101	
»	»	»	»	15,745	13,045	0,1099	
74,35	2,98	311,5	176,2	19,953	15,600	0,1130	0,1132
»	»	»	176.3	17,125	12,653	0,1137	
»	»	»	176,2	18,696	14,323	0,1126	
49,67	3,01	172,9	170,6	19.644	14,468	0.1136	
»	»	»	170,8	17,930	13,741	0,1132	
49,67	3,01	172,9	208,8	19,665	13,123	0,1147	0,1150
»	»	»	213,5	20,518	13,814	0,1152	
49,67	3,01	172,9	240,0	21,653	13,987	0,1165	0,1171
»	»	»	253,7	20.726	10,005	0.1169	
»	»	»	261,1	21,329	14,370	0,1178	
24,80	3,45	173,7	321,9	23,531	17.828	0,1203	0.1205
»	»	»	319 9	22,048	16,339	0,1206	
»	»	»	323,0	22,660	16,904	0,1205	

Da queste esperienze si deduce che occorre una quantità di calore q data dalla seguente tabella per riscaldare da 15° a T un grammo di nichel.

T	q	q_1	q_2
99	9,52	9,25	9,21
174	17,98	17,96	18,00
211	22,51	22,46	22,53
252	27,71	27,63	27,71
321	36,9	36,9	36,9

Digitized by Google

La curva, a cui spetta l'equazione

$$q=0,10766(t-15)+24,816.10^{-6}(t-15)^2+ \\ +0,053498.10^{-6}(t-15)^3,$$

passa per il primo, per il secondo e per il quinto dei punti dati dalla precedente tabella. Essa passa a così piccola distanza dagli altri due punti, che si può dire che anche questi giacciono sopra di essa. Il Pionchon trovò invece che una sola formula non poteva rappresentare i valori di q da 0 a t, se non per t minore o tutto al più eguale a 230°. Da questo punto in su egli trovò necessario di usare un'altra formula, che però non può essere quella, la quale fu stampata nella sua memoria, e segnata (6). La vera formula ch'egli deve aver calcolato, dà 26,6 a 230°, mentre la formula spettante al tratto inferiore dà 26,1. Vi dovrebb'essere dunque secondo il Pionchon un cangiamento repentino di direzione nella curva che rappresenta il fenomeno, oppure un salto intorno a quella temperatura. Il Pionchon ricorda a tale proposito le anomalie che il nichel presenta rispetto ad altre proprietà fisiche a temperatura un po' alta. Siccome le mie esperienze calorimetriche non davano alcun indizio di anomalia, feci dell' esperienze col metodo del raffreddamento. Introdussi il bulbo di un termometro in apposita cavità praticata in un cilindretto di nichel, scaldai il tutto fino a 320°, indi lasciai raffreddare in un ambiente mantenuto a 170° o a 100°. Costruii la velocità di raffreddamento in funzione delle temperature, ma non potei scoprire alcuna discontinuità.

Del resto è molto incerto se sia da attendersi un mutamento repentino del calore specifico del nichel ad una certa temperatura, perchè a questa temperatura variano repentinamente le proprietà magnetiche e termoelettriche di quel metallo. È noto che il ferro, quando si raffredda dopo esser stato riscaldato fino all' incandescenza, presenta alla temperatura del rosso scuro il fenomeno di un repentino riscaldamento che fu scoperto dal Barrett (1), ma il nichel, nè alla temperatura, a cui perde le proprietà magnetiche, nè ad altre temperature, non porge alcun fenomeno di tal genere (2). Il nichel non presenta nemmeno il fenomeno del Gore, che si riscontra nel ferro ed ha somiglianza con le altre anomalie

(1) Barret, *Philosophical Magazine* (4) XLVI, 472.
(2) Barret, l. c. e Tomlinson, *Philosophical Magazine* (5) XXIV, 266.

Digitized by Google

citate. Infine è da ricordare che in generale i mutamenti nell'aggregazione molecolare d'un metallo solido hanno poca influenza sul calore specifico, sicchè è probabile che questo non muti grandemente in causa di quelle ignote variazioni che il nichel soffre a certe temperature, e che ci vengono rivelate dai mutamenti delle sue proprietà magnetiche ed elettriche.

I valori q_2 della precedente tabella spettano alla formula seguente con due termini.

$$q_2 = 0{,}10569(t-15) + 47{,}3.10^{-6}(t-15)^2$$

Se ne deduce

$$\frac{dq}{dt} = \gamma = 0{,}10569 + 94{,}60.10^{-6}(t-15)$$

e quindi	a 15°	0,1057
	50	0,1090
	100	0,1137
	150	0,1185
	200	0,1232
	250	0,1279
	300	0,1327

Altre esperienze eseguii sopra nichel puro. Esse diedero un risultato consimile e non indicarono traccia di anomalie.

Antimonio.

76,6	3,52	435,6	99,4	13,569	12,742	0,05041	0,05004
»	»	»	»	15,779	14,089	4976	
127,1	»	261,5	»	14,830	12,689	4994	
127,1	3,52	320,9	172,9	20,260	17,095	0,05003	0,05027
»	»	»	171,3	18,690	15,050	5045	
»	»	»	»	17,663	14,467	5034	
127,1	2,98	312,1	251,9	22,158	17,231	0,05046	0,05070
»	»	»	246,6	22,708	17,750	5081	
»	»	»	248,1	22,213	17,224	5068	
86,7	3,01	172,9	247,2	19,730	13,559	5084	
43,5	3,45	173,7	322,8	20,877	16,422	0,05146	0,05157
»	»	»	320,0	22,117	17,699	5176	
»	»	»	322,3	19,623	15,155	5148	

Digitized by Google

La tabella che segue contiene nella seconda colonna le quantità di calore q, che secondo l'esperienze testè riferite sono necessarie per riscaldare da 15° a T un grammo di antimonio.

τ	q	q_1
99	4,20	4,17
172	7,89	7,94
249	21,85	11,90
321	15,77	15,75

La formula calcolata col metodo dei minimi quadrati per l'antimonio è la seguente:

$$q = 0{,}048896(t-15) + 8{,}359.10^{-6}(t-15)^2.$$

Essa dà i valori q_1 della tabella precedente.

Se ne deduce $\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}048896 + 16{,}718.10^{-6}(t-15)$

Pertanto	a t =	15°	γ = 0,04890
		50	4947
		100	5031
		150	5114
		200	5198
		250	5282
		300	5366

Piombo.

160,2	3,52	435,6	99,3	14,514	13,484	0,03058	
»	»	»	»	14,132	13,101	3084	0,03075
103,2	3,4	277,8	»	15,240	14,180	3082	
160,2	2,98	320,9	183,9	18,261	15,507	0,03124	
»	»	»	173,9	18,982	16,431	3091	0,03099
»	»	»	173,3	19,294	16,765	3081	
160,2	2,98	312,1	149,0	20,954	17,058	0,03154	
»	»	»	152,1	21,928	18,002	3148	0,03149
»	»	»	247,6	21,354	17,495	3147	
71,5	3,45	173,7	296,6	19,938	15,779	0,03194	
»	»	»	297,4	21,045	16,894	3191	0,03191
»	»	»	297,5	21,045	16,916	3170	
»	»	»	296,6	21,090	16,931	3210	

Digitized by Google

La tabella seguente dà i valori della quantità q necessaria a riscaldare da 15° a T un grammo di piombo.

T	q	q_1
99	2,58	2,56
177	5,02	5,03
250	7,39	7,41
297	8,99	8,98

La formula seguente calcolata col metodo de' minimi quadrati dà i valori q_1 contenuti nella seconda colonna della tabella.

$$q = 0{,}02993(t-15) + 6{,}7923.10^{-6}(t-15)^2.$$

Di qui $\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}02993 + 13{,}5846.10^{-6}(t-15).$

Pertanto	a 15°	γ = 0,02993
	50	3040
	100	3108
	150	3176
	200	3243
	250	3312
	300	3380

Alluminio.

37,25	2,98	435,6	99,3	14,369	12,748	0,2156	0,2164
»	»	»	»	14,518	12.894	0,2164	
»	2,95	171,9	99,4	26,268	22,716	0,2168	
»	»	»	99,5	26,249	22,692	0,2166	
37,25	3,01	172,9	181,4	21,360	13,476	0,2210	0,2209
»	»	»	176,6	19,604	13,795	0,2207	
»	»	»	178,2	19,016	13,115	0,2211	
»	2,98	306,7	180,4	21,696	17,285	0,2207	
9,57	3,45	173,7	255,4	21,065	17,723	0,2246	0,2242
»	»	»	249,5	19,416	16,128	0,2248	
»	»	»	255,9	20,296	16,958	0,2233	
9.57	3,45	173,7	314,0	21,160	16,937	0,2272	0,2279
»	»	»	322,0	19,454	15,049	0,2287	
»	»	»	323,0	20,980	16.629	0,2272	
»	»	»	321,9	21,707	17,363	0,2284	

Digitized by Google

La tabella seguente dà i valori della quantità di calore necessaria a riscaldare un grammo di alluminio da 20° a T.

T	q	q_1
99	17,10	17,16
178	35,11	35,15
253	52,23	52,33
320	68,35	68,33

La formola seguente dà i valori q_1 della tabella precedente. Essa fu calcolata col metodo dei minimi quadrati:

$$q = 0{,}2135\,(t-20) + 47{,}535.10^{-6}(-20)^2$$

Di qui

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = 0{,}21235 + 95{,}07.10^{-6}(t-20)$$

Pertanto

a 20°	γ =	0,2135
50		0,2164
100		0,2211
150		0,2259
200		0,2306
250		0,2353
300		0,2401

Trascrivo qui sotto i valori dei coefficienti delle formule con due termini sopra riferite e ridotte alla formula

$$\gamma = a(1+bt).$$

Ordino i metalli secondo i valori ascendenti di b.

	a	$b.\ 10^6$
Rame	0,09205	230,8
Antimonio	0,04864	343,7
Argento	0,05449	392,9
Cadmio	0,05461	433,4
Alluminio	0,2116	449,3
Piombo	0,02973	456,9
Zinco	0,09070	489,5
Nichel	0,10427	907,0
Ferro	0,10442	1029,1.

Dal Laboratorio di Fisica della R. Università di Torino 1 Dicembre 1887.

Digitized by Google

Ricerche di chimica vulcanologica.
Confronti tra le rocce degli Euganei, del monte Amiata e della Pantelleria;

di L. RICCIARDI.

Per continuare le mie ricerche di chimica vulcanologica sui vulcani attivi ed estinti italiani, lo scorso anno mi rivolsi alla cortesia dell'amico A. Verri per avere alcuni campioni delle rocce del Monte Amiata, che egli da alcuni anni con diverse memorie scientifiche va illustrando geologicamente. Pervenutemi le rocce mi detti a studiarle dal punto di vista chimico ed il lavoro, già compiuto da qualche tempo, non l'ho pubblicato a causa dei miei ripetuti traslochi. Ultimamente, mentre mi disponevo a rendere di ragione pubblica i risultati delle mie indagini, mi capitò sott' occhio un accurato lavoro pubblicato dall'egregio ing I. F. Williams (1).

Non ho segnato mai di possedere il monopolio sui materiali vulcanici del nostro paese, ma non debbo nascondere che l'intempestiva pubblicazione mi corrivò un tantino, dappoichè da molti anni, per mia disgrazia o fortuna non saprei definire, che mi occupo con gravi sacrifizî di questo trascurato argomento, per quanto importonte, ho detto sempre che, per ottenere risultati attendibili, bisognava seguire metodi identici onde poter confrontare i risultati e ricavarne utili deduzioni.

Se pel Monte Amiata vi è stato altri che pure ne ha fatto argomento di studio, mi conforta, ad onor del vero, di riferire che con gran piacere ho rilevato che i risultati ottenuti dal Williams, seguendo forse metodi differenti, vanno perfettamente d'accordo con quelli da me ottenuti.

(1) N. Iah f. Min., Geol. und. Pal. V. B. Band, 11 Heft, Stuttgart, 1887.

Digitized by Google

Infatti confrontando i risultati dell'analisi della roccia fondamentale dell'Amiata si rileva che è la stessa:

	a	*b*
SiO_2	64,76	65,02
Al_2O_3	16,48	15,23
Fe_2O_3	0,74	1,01
FeO	2,74	3,12
TiO_2	0,42	tracce
CaO	3,24	2,88
MgO	1,74	1,84
MnO	tracce	0,05
K_2O	5,94	6,09
Na_2O	2,67	2,92
H_2O	1,62	2,15
	100,35	100,31

a) Williams.
b) Ricciardi.

Però siccome allo studio delle rocce del Monte Amiata io annettevo molta importanza, perchè i risultati mi dovevano servire per dimostrare che esiste veramente una correlazione tra questo centro vulcanico ed i Colli Euganei da una parte, e l'isola di Pantelleria da un'altra, come ultimamente accennai nella mia pubblicazione *sull'allineamento dei vulcani italiani* (1) ; così mentre in questo lavoro abbordo le considerazioni di relazioni tra i tre centri vulcanici, fo precedere questa parte da altre considerazioni.

Diversi autorevoli scienziati, che si sono occupati delle rocce del Monte Amiata, sono d'accordo nel considerarlo come una massa uniforme e dividono le rocce in due gruppi.

Il Williams sul proposito così si esprime: le rocce del Monte Amiata si dividono in due gruppi principali.

I. Rocce a base vitrea pura o quasi pura , con piccole inclusioni.

II. Rocce a base vitrea-microfelsitica con inclusioni più grandi.

Il primo gruppo, al quale appartengono le rocce del margine del Monte, si possono suddividere nei seguenti due gruppi:

a) rocce granitoidi , chiare , di cui è tipo la roccia di Vivo.

(1) Reggio Emilia 1887.

Digitized by Google

Sono a grana fine e formate da particelle vitree sferoidali e di molta quantità di sanidina, plagioclasio, ipersteno e biotite nelle seguenti proporzioni:

Base fondamentale	60
Sanidina	26
Plasioclasio	8
Ipersteno	6
	100

b) rocce nere, i cui tipi migliori si trovano al Poderino ed a Casa la Formacina; la loro massa appartiene esclusivamente alla varietà nera: contengono sanidina ma non in proporzioni tali come nelle rocce del gruppo *a*, all'incontro contengono maggior quantità di plagioclasio che non quest' ultime. Ipersteno e biotite vi sono rappresentate piuttosto abbondantemente. Le proporzioni elementari sarebbero:

Base fondamentale	69,00
Sanidina	13,50
Plagioclasio	10,00
Ipersteno	7,50
	100,00

Le osservazioni microscopiche fatte dal Williams su questi due tipi di rocce sono concordanti tra loro. Ma è bene intrattenerci su questa fase dell'Amiatino, poichè è importante dal punto di vista genetico.

Nell'epoca geologica in cui, in quel centro vulcanico, si compivano l' eruzioni, presso il piano del Castagnaio, nel vicinanze della Casa la formacina, da una fenditura determinatasi nell'antica massa trachitica dell'Amiata, sgorgò una corrente lavica di aspetto fisico del tutto differente dalla massa principale. Infatti mentre la trachite dell'Amiata è granitoide, di color bianco sporco, ad elementi mineralogici molto distinti macroscopicamente, la seconda è nera molto ricca di feldspati. La differenza fatta rilevare da Williams nel quantitativo dei componenti mineralogici può dipendere dall'azione del calore, che come è noto dall'osservazione del Rose può

Digitized by Google

essere sufficiente per trasformare un minerale in un altro tipo. Ma dalla composizione chimica che è la seguente:

	a	*b*
SiO_2	65,53	65,71
Al_2O_3	16,89	16,46
Fe_2O_3	1,00	0,96
FeO	2,38	3,04
TiO_2	0,46	tracce
CaO	3,24	3,05
MgO	1,17	1,09
K_2O	4,59	5,04
Na_2O	2,71	3,03
H_2O	1,98	1,83
	99,94	100,21

a) Williams.
b) Ricciardi.

si è indotti a credere che la lava nera dell' Amiata deve considerarsi come proveniente dalla fenditura determinatasi nella massa principale, e che il materiale elaborato non sia altro che la trachite costituente per la massima parte l'amiatino.

Il Monte Amiata, come i Colli Euganei, l'isola di Pantelleria e quasi tutti gli altri centri vulcanici dell'Italia e posso pur dire dei due Mondi, incominciò le sue eruzioni sopra una massa granitica, e difatti tra i frammenti di rocce, che accompagnano la trachite dell'Amiata, vi sono le così dette *anime di sasso*, le quali dal Targioni Tozzetti, fin dal 1733, e recentemente dal Lotti (1) sono state considerate come masse divelte dalle formazioni interne del Monte e portate fuori dal magma trachitico. Queste masse non rappresentano altro che frammenti di graniti. Oltre si trovarono nell'impasto trachitico granelli vitrei che, secondo me, non rappresentano altro che piccole quantità di granito fuso dal calore quando l'eruzioni dell'Amiata da subacquee divennero subaeree.

(1) Il *Monte Amiata*. Bull. del R. Comitato Geol. Italiano 1878.

Digitized by Google

La compsizione chimica di questi granuli conferma la mia ipotesi.

	a	*b*	*c*
SiO_2	73,57	76,82	72,95
Al_2O_3	13,80	14,01	16,51
FeO	1,54	—	1,62
CaO	0,99	1,76	3,27
MgO	0,26	—	0,43
K_2O	5,74	7,01	3,12
Na_2O	3,09		1,04
H_2O	1,08	0,40	0,98
	100,07	100,00	99,92

a) Williams. Granelli vitrei separati dalla sabbia di fosso del Diluvio (Amiata).

b) Von Roth. Granuli vitrei contenuti in una trachite sanidina-oligoclasia (Amiata) (1).

c) Ricciardi. Granito di Monte Deruta (Valle Umbra) (2).

Quindi, se domina nella massa dell'Amiata una grande uniformità; sono indotto ad ammettere che, finchè l'eruzioni dei vulcani dell'Amiata hanno compiuto le loro eruzioni sott'acqua il materiale vomitato è del puro granito, e difatti questo importante fatto fu osservato fin dal 1733 dal Targioni, tanto che l'illustre scienziato lo paragonò al granito del Monte Capanne (Elba) ed in seguito fu pure il Von Rath di questo avviso.

Quando, in seguito al sollevamento, si determinarono nuove eruzioni nel centro divenuto subaereo, la roccia eruttatata, che non è altro che granito modificato dall'azione del calore, incominciò a formare il moderno edifizio Amiatino, subendo pure la roccia una modificazione nella composizione chimica, modificazione che si ri-

(1) Zs. Geol. Gesell. Berlin 1865.
(2) Boll. Soc. Geol. Italiana vol. V, 1886.

Digitized by Google

leva pure nelle rocce granitiche dell' isola d' Elba come lo dimostrano le seguenti analisi.

	a	*b*
SiO_2	75,50	73,57
Al_2O_3	11,85	13,80
FeO,F_2O_2	4,55	1,54
CaO	0,56	0,99
MgO	1,08	0,26
K_2O	3,97	5,74
Na_2O	2,41	3,09
Perdita	—	1,08
	99,92	100,07

a) Funaro. Gneiss (Elba) *Gazzetta Chimica italiana* 1886, pag. 524.

b) Williams. Granuli vitrei dell'Amiata.

	c	*d*
SiO_2	69,30	65,79
Al_2O_3	16,40	16,58
FeO,Fe_2O_3	4,50	5,18
CaO	1,12	3,05
MgO	1,18	0,98
K_2O	3,46	4,63
Na_2O	5,02	2,34
Perdita	—	1,83
	100,88	100,37

c) Funaro. Granito (Elba).

d) Ricciardi. Trachite (Amiata).

Tra le rocce a me inviate dal Verri ne trovai una con le in-

Digitized by Google

dicazioni seguenti « massa principale del Monte Amiata » la quale mi ha dato all'analisi i seguenti risultati:

SiO_2	59,73
Al_2O_3	16,79
Fe_2O_3,FeO	4,65
MnO	0,17
CaO	3,27
MgO	1,47
K_2O	6,09
Na_2O	4,31
Perdita	3,93
	100,31

Questa roccia, sia perchè più basica, sia perchè di aspetto fisico differentissimo dagli altri campioni, che sono del tutto identici ai graniti grigi, dimostra che deriva d'altra eruzione.

Nell'allineamento dei vulcani Italiani io ammisi che i Colli Euganei, il Monte Amiata e la Pantelleria si trovano sopra una frattura parallela al meridiano, la quale facendo centro nel Monte Amiata si congiunge alle Alpi Carniche per mezzo dei Colli Euganei e all'antico Vulcano sottomarino africano per mezzo dell' Isola Pantelleria.

Ora confrontando la composizione chimica delle rocce antiche e delle successive eruzioni di questi tre centri vulcanici, trovo tale relazione chimica e mineralogica tra di loro, che mi pare dimostrato all'evidenza il fatto da me enunciato. Infatti di von Rath distingue nei Colli Euganei tre varietà di trachiti:

1. Trachite oligoclasica, quella in cui l'oligoclasio tien luogo del sanidino;

2. Trachite oligoclasico-sanidinica, con cristalli di sanidino come quella del Monte Amiata;

3. Trachite quarzifera o riolite, (come quella del Monte Amiata) a cui appartengono le perliti e le retiniti sviluppatissime in quei Colli.

Digitized by Google

Questa varietà di trachiti, secondo le analisi di von Rath, rispondono alla seguente composizione chimica:

	1	2	3
SiO_2	74,78	65,16	61,47
Al_2O_3	13,10	15,20	12,34
FeO,Fe_2O_3	1,71	5,09	9,19
CaO	3,77	4,07	2,55
MgO	5,20	5,30	7,41
K_2O	0,84	3,22	2,99
Na_2O	0,29	1,50	1,29
Perdita	0,31	0,36	2,76
	100,00	100,00	100,00

1 Trachite quarzifera di Monte Venda (Colli Euganei)
2 Trachite di Monte Rosso (Colli Euganei)
3 Trachite di Monte Sieva (Colli Euganei)

Nel Monte Amiata, secondo von Rath (1), in tutta la massa trachitica domina una grande uniformità che non si riscontra negli Euganei ed in altre contrade. La trachite è molto somigliante al granito del Monte Capanne (Elba) e se ne può fare due divisioni: riolite e trachite oligoclasico-sanidinica.

Recentemente, come precedentemente ho riportato, Williams (2) ha distinto egli pure le rocce dell'Amiata in due gruppi principali, però è d' avviso che geneticamente non esista nell' Amiata che una roccia unica, la quale consolidandosi sotto l' influenza di circostanze locali, avrebbe assunto in diversi punti un *habitus* differente da quello presentato dalla grande massa della roccia principale.

Riporto pure in questo caso le analisi di Williams e mie

(1) loc. cit.
(2) loc. cit.

Digitized by Google

delle rocce dell'Amiata per far rilevare la correlazione che passa tra le diverse rocce eruttate in epoche differenti:

	1	2	3
SiO_2	73,57	65,32	59,73
Al_2O_3	13,80	15,34	16,79
Fe_2O_3	—	1,22	1,44
FeO	1,54	2,18	3,21
CaO	0,99	2,99	3,27
MgO	0,26	1,51	1,47
K_2O	5,74	5,70	6,09
Na_2O	3,09	2,75	4,31
H_2O	1,08	1,97	3,93
	100,07	98,98	100,44

1. William. Granuli vitrei dell'Amiata;

2. Williams. Trachite di Casa Tasso sopra l'Abbadia S. Salvatore;

3. Ricciardi. Roccia del Monte Amiata.

In quanto alla Pantelleria il Foerstner (1) ammette che la base dell'isola sembra formata d'un granito anfibolico di varietà detto granitofiro da Rosembusch. Di questa roccia ne furono trovati in varie parti dell'isola pezzi di aspetto uniforme impostati nelle lave e nei depositi di tufo. Il Foerstner credeva che le rocce della Pantelleria fossero ricche di plagioclasio, ma il Prof. C. Klein (1) dimostrò che il feldspato predominante nella roccia della Pantelleria debba ritenersi per oligoclasio, quindi pure i componenti mineralogici predominanti nelle lave di quest'isola sono analoghi a quelli delle rocce dell'Amiata e dei Colli Euganei.

L'isola della Pantelleria studiata nella cronologia delle diverse eruzioni ci presenta il più bello esempio del graduale passaggio delle rocce dal tipo granitico o eminentemente acido, al tipo basico o basaltico.

Le analisi, che riporto, confrontate con le precedenti servono

(1) Zeit. f. Krys. n. Min. P. Grath. vol. 8. e (Min. n. petrog. Mill. von G. Tschermak 1883).

(2) Nachrichten v. d. Königl. Gell. d. Wiss. z. Göttingen N. 14 1878 e Nenes. Iah. f. Min. Geal. und Pal. 1880.

Digitized by Google

per dimostrare l'analogia dei prodotti de' tre centri vulcanici: Euganei, Amiata, Pantelleria.

	1	2	3	4	5
SiO_2	73,5	70,30	67,18	61,43	49,87
Al_2O_3	—	6,32	14,18	17,51	14,80
Fe_2O_3	—	9,23	4,00	5,11	8,25
FeO	—	1,40	2,48	2,30	6,88
CaO	—	0,84	2,78	2,45	9,36
MgO	—	0,89	0,34	0,54	6,77
K_2O	—	2,50	4,01	3,95	0,68
Na_2O	—	7,70	5,89	6,22	2,81
Perdita	—	0,82	—	—	0,45
		100,00	100,86	99,51	99,87

1 Trachite antica della Pantelleria;
2. Pantellerite — Cuddia Nera;
3. Liparite a ortoclasio di Cala Porticello;
4. Andesite di Zichidi;
5. Basalto di San Marco.

Il Prof. G. Mercalli (1) in un accurato lavoro, recentemente pubblicato, sulle lave di Radicofani, confrontando quelle rocce con altre dei vulcani Italiani rileva quanto segue: che le lave di Radicofani sono litologicamente affatto diverse sia da quelle di Monte Amiata, com' era già noto, sia da quelle di Acquapendente, alle quali venivano associate da Brogniart, da Murchison e da altri. Poichè le lave di Acquapendente sono leucitofiri a cristalli di leucite e di sanidina, molto più somiglianti ai Leucitofiri del Lago di Vico, che alle doleriti ed andesiti di Radicofani, in cui manca affatto la leucite, e la sanidina vi è solo come elemento accessorio.

(1) Le lave di Radicofani. Atti della Soc. Italiana di Sc. Nat. Vol. XXX. Milano, 1887.

Digitized by Google

L'egregio geologo ritiene quindi che le lave di Radicofani rappresentino la seconda fase di attività del focolare vulcanico Amiatino, il quale, cambiando la natura dei suoi prodotti, mutò pure l'asse eruttivo. Perciò nella prima fase vennero alla luce le trachiti molto acide, a pasta vitrea e microfelsitica. Nella seconda fase l'asse eruttivo si è spostato di alcuni chilometri più ad Est, e le materie eruttate divennero doloriti ed andesiti oliviniche e con esse si chiuse definitivamente l'attività eruttiva del focolare Amiatino.

Questi ultimi tipi di rocce hanno la seguente composizione centesimale:

SiO_2	53,63	(*a*)	55,23	(*b*)
Ph_2O_5	0,93		1,33	
SO_3	0,62		0,84	
Al_2O_3	14,17		14,06	
FeO	8,07		4,12	
Fe_2O_3	1,46		5,06	
MnO	traccie		0,57	
CaO	8,52		9,34	
MgO	7,05		4,00	
K_2O	2,03		2,43	
Na_2O	1,80		2,07	
Perdita	2,01		1,07	
	100,29		100,12	

a) Ricciardi. Dolerite di Radicofani.

b) Ricciardi. Andesite di Radicofani.

Con queste osservazioni del Ch. Prof. Mercalli io trovo una conferma ai fatti da me enunciati lo scorso anno, la prima riguardo il graduale passaggio delle rocce acide alle basiche (1), la seconda,

(1) *Gazzetta Chimica Italiana*, 1887.

Digitized by Google

in quanto alla pubblicazione sull'allineamento dei vulcani Italiani, nella quale ammisi che nel Monte Amiata s'incontrano due fratture: una trasversale che parte dalle Alpi Marittime e giunge ai Monti della Sila nelle Calabrie, l'altra parallela al meridiano che parte dalle Alpi Retiche passa per l' Amiata e va a sprofondarsi nel mare Africano. Quindi da una frattura vennero eruttate le trachiti che rappresentano i prodotti delle eruzioni subaeree della fase Amiatina; dall'altra, ammesso lo spostamento del centro d'eruzione, le andesiti e le doleriti di Radicofani, ossia la trachite modificata dall'intervento della calcarea Appenninica, poichè, come rilevasi dalla composizione delle rocce, la differenza è nel quantitativo della calce, della magnesia e del ferro, che la calcarea introdusse nel magma modificando così il tipo della roccia.

Il Monte Amiata presenta nelle sue rocce tutti i caratteri degli altri vulcani che da subacquei divennero subaerei, quindi nei granelli vitrei e nella massa di Casa La Fornacina e di Casa Tasso ci dà il tipo della roccia granitica. Nelle rocce costituenti la massa principale Amiatina, come in quelle di Nocchetto presso Castel Piano, nella lava nera del Piano del Castagnaio ed in altre si riconosce il tipo della roccia trachitica, cioè il granito già modificato, ed in ultimo accettandosi l'ipotesi, avvalorata da osservazioni scientifiche del Prof. Mercalli, nel considerare le lave di Radicofani, troviamo in esse il tipo delle doleriti e delle andesiti e non credo di sostenere una cosa contraria al vero se ammetto che, qualora si fossero verificate altre eruzioni dai crateri di Radicofani, si sarebbe giunto al tipo delle rocce basiche in modo analogo a quanto si è verificato nella Pantelleria e negli altri vulcani.

Infine per me la roccia granitica nelle evoluzioni delle rocce eruttive, rappresenta il *protile* di Crookes e di Reynolds nell'evoluzione chimica inorganica ed organica.

R. Istituto tecnico di Bari. Aprile 1888.

Digitized by Google

Sulla composizione chimica del concio delle nostre stalle ricerche ed osservazioni

del prof. FAUSTO SESTINI.

I.

Nei calcoli relativi alla statica chimico-agraria per valutare la quantità delle materie fertilizzanti di maggiore importanza che nel terreno coltivato si introducono col concio di stalla, si suole ammettere che la composizione media del letame convenientemente maturo quale si può avere da una delle nostre stalle, principalmente abitata da bestie bovine parte da lavoro e parte da latte, con piccolo numero di animali da ingrassare, contenga per lo meno, secondo che viene accettato da molti autori.

		In 100 *parti di concio*	
Acqua	75,0		
Materie organiche . .	12,0	con azoto	5 ‰
		con anidride fosforica .	3 »
Materie minerali . . .	10,0	» potasssa	5 »
		» calce (almeno) . .	8 »
	100,0		

Le cause che possono far variare la composizione del letame sono molte e son tanto ben conosciute, che nissuno può credere che le cifre poste come quote centesimali medie abbiano un valore assoluto; anzi, nel basare sopra quelle cifre i conteggi di statica chimico-agraria si ha cura di ricordare che per giungere a risultati prossimi al vero, sarebbe necessario o sottoporre alla analisi chimica un campione accuratamente scelto del letame dato al terreno (ciò che è molto difficile a farsi in modo che possa conseguirsi tutte le volte la desiderata esattezza); oppure, calcolare la probabile composizione del letame, desunta secondo il metodo di Sthomann, Henneberg ed E. Wolff dalla alimentazione del bestiame; calcolo che esige una scrupolosa contabilità delle stalle.

Digitized by Google

Ora i nostri agricoltori trascurano di applicare alle stalle la contabilità analitica o perchè troppo minuziosa, o perchè onerosa a causa della divisione delle fattorie in molti e non di rado piccoli poderi; inoltre in qualche caso sarebbe impossibile o illusorio applicare la contabilità analitica per la libertà di cui godono i nostri mezzadri, di fare, voglia o non voglia il patrone, quello che più ad essi pare, piace e torna comodo.

Considerando tutte queste cose, ho cercato più volte di sottoporre all'analisi chimica il concio di alcune delle stalle del nostro paese, e di ricercare di quanto le cifre date dall'esperienza si allontanano da quelle teoricamente ammesse come quote medie; valendomi specialmente dell'opera di qualche intelligente ed operoso collaboratore, a cui porgo i dovuti ringraziamenti.

II.

La prima volta che potei sottoporre; coadiuvato dal signor prof. L. Moschini di Udine, all'analisi chimica alcuni campioni di varie qualità di concio di stalla preparato con una certa cura, fu nel 1870, quando ebbi per incarico del sig. marchese Luigi Tanari, presidente *pro tempore* del Comizio agrario di Bologna, da comparare la composizione chimica di vari conci, alcuni formati con canapuli, altri con strame di valle usato per lettiera (1).

I fusti della canapa macerata spogliati del tiglio, cioè i così detti canapuli, contengono meno azoto e meno potassa della paglia di grano e danno poco grato giaciglio alle bestie: lo strame vallivo (carici, giunchi, ciperi, cannecce, ecc.), se è raccolto in istato erbaceo, o prima che le piante palustri siano secche, è provveduto di azoto, di acido fosforico e di potassa meglio della paglia del grano (2); e di più offro buon letto al bestiame.

(1) *Annali della Stazione sperimentale agraria di Udine*, anno primo, pag. 26-29, 1872.

(2) Fascicolo terzo, p. 57 degli *Studi e ricerche eseguite negli anni* 1880 *e* 1881 *nel Laboratorio di chimica agraria di Pisa.*

Digitized by Google

I resultati ottenuti furono i seguenti:

	Acqua per 1000	Materie organiche per 1000	Cenere per 1000	Azoto per 1000	Anidride fosforica per 1000
N. 1. Concio di stame vallivo	627.1	249.1	113.8	6.8	3.4
» 3. Id. Id.	658.5	139.3	102.2	2.1	3.2
» 5. Id. Id.	509 8	216.4	273.8	6.6	10.1
» 7. Id. Id.	660.2	229.2	210.6	5.6	5.3
» 9. Id. Id.	800.0	121.5	78.5	1.8	5.0
N. 2. Concio di canapuli	365.6	458.7	175.7	1.1	1.3
» 4. Id. Id.	766.7	154.4	78.9	3.1	0.8
» 6. Id. Id.	727.4	156.8	115.8	3.4	4.5
» 8. Id. Id.	490.9	99 4	409.7	4.6	1.1

La qualità del lettime e le condizioni speciali nelle quali furono preparati i concimi in discorso spiegano le differenze straordinarie che si ebbero per ogni loro singolo costituente; cosicchè non si può desumere altro che le quote centesimali degli essenziali costituenti più si avvicinano alle medie teoretiche quando il lettime adoperate è lo strame vallivo che quando si usano i canapuli.

III.

Altra volta profittai della cortesia del cavaliere Luigi Petrini, allora agente agrario della regia tenuta di San Rossore (presso Pisa), per raccogliere quattro campioni di concio, nel giorno stesso in cui si somministravano al terreno. Questo avvenne il dì 8 marzo 1884; i campioni furono tolti con attenzione da varie parti dei mucchi che si trovavano pronti per essere sparsi nei campi, furono posti in vase di vetro; indi sottoposti all' analisi. Le concimaie erano scoperte; il concio si cuopriva soltanto con terra, che

Digitized by Google

in quella tenuta è molto sabbiosa. Due campioni eran formati pricipalmente con escrementi di cavallo ; due con quelli di animali bovini ; il lettime di tutti e quattro era stato paglia di grano. Il concio di cavallo n. 1 era quasi maturo: la paglia era quasi tutta disfatta, o per lo meno tutta annerita.

Il concio di cavallo n. 2 era poco maturo; sicchè la paglia era in gran parte non scomposta.

Il concio bovino n. 3 era discretamente maturo con paglia intieramente o quasi del tutto umificata.

Il concio bovino n. 4 era presso a poco nelle stesse condizioni.

Dell' analisi chimica di questi conci si occupò con molta intelligenza e lodevole zelo il dottore Guglielmo Ghinetti , in quel tempo (1884) aiuto alla cattedra di chimica agraria alla regia Università di Pisa.

Queste analisi sono pregevoli in modo speciale per la derminazione quantitativa di tutte le sostanze minerali, ossia per lo studio completo delle ceneri del concio di stalla, che ben di rado si suole eseguire. A proposito delle quali ceneri, probabilmente nel caso nostro, fermerà a prima vista l'attenzione del lettore la elevata cifra della sabbia silicea, che raguaglia perfino a 15.65 p. 100 del concio nel suo ordinario stato di umidità; ma se si pensa che le concimaie sono scoperte e che si trovano in una plaga di terreno prossima al mare, ove i venti vanno formando di frequente e facilmente dune o tomboli di sabbia; se si pensa che si cuopre il concio con terra che è di per sè stessa molto sabbiosa si ha subito la spiegazione del fatto.

Del resto, se dalla composizione della cenere del concio si sottrae la sabbia , allora si ha la cenere pura , che è costituita soltanto dall'assieme delle materie minerali contenute nel concio.

Digitized by Google

SOSTANZE DETERMINATE	Concio di cavallo						Concio bovino					
	N. 1.			N. 2.			N. 3.			N. 4.		
	Fresco	Secco	Cenere pura	Fresco	Secco	Cenere pura	Fresco	Secco	Cenere pura	Fresco	Secco	Cenere pura
Acqua	57,46	—	—	73,23	—	—	71,28	—	—	79,48	—	—
Materie organiche	20,21	47,49	—	18,12	67,88	—	12,03	45,37	—	13,03	44,14	—
Con azoto totale (1)	**0,85**	**2,00**	—	**0,38**	**1,12**	—	**0,31**	**1,08**	—	**0,42**	**1,42**	—
Sabbia silicea	15,65	36,78	—	5,05	18,86	—	11,75	40,91	—	12,43	42,10	—
Sostanze minerali senza sabbia silcea nelle quali :	6,68	15,73	—	3,60	13,26	—	3,93	13,72	—	4,05	13,50	—
K_2O	0,51	1,20	7,636	0,51	1,76	14,109	0,39	1,36	9,399	0,38	1,29	9,905
Na_2O	0,38	0,89	5,711	0,26	0,97	7,265	0,22	0,77	3,975	0,16	0,54	5,743
MgO	0,06	0,14	0,937	0,19	0,71	5,301	0,03	0,10	0,894	0,04	0,14	0,762
CaO	0,85	2,00	12,782	0,40	1,49	11,076	1,07	3,72	24,795	1,01	3,72	27,360
Al_2O_3	0,84	1,98	12,536	0,44	1,64	12,348	0,30	1,04	11,631	0,47	1,59	7,769
Fe_2O_3	1,42	3,34	21,290	0,55	1,90	15,200	1,06	3,69	28,132	1,14	3,96	27,079
P_2O_5	0,24	0,56	3,632	0,14	0,52	3,982	0,17	0,59	3,809	0,15	0,50	4,215
SO_3	0,35	0,82	5,319	0,39	1,46	9,430	0,20	0,70	4,302	0,17	0,57	5,176
SiO_2	1,47	3,45	22,014	0,45	1,68	12,462	0,15	0,52	6,646	0,27	0,91	3,921
Cl	0,15	0,35	2,191	0,42	0,90	6,747	0,15	0,52	2,352	0,09	0,30	3,860
	99,59	96,00	94,048	99,67	99,77	97,910	99,80	99,19	95,935	99,82	99,76	95,790
Sottratta la differenza fra Cl_2 e O	0,03	0,07	0,606	0,06	0,21	1,529	0,03	0,10	0,529	0,02	0,07	0,870
	99,56	98,93	93,442	99,91	99,56	96,400	99,77	99,19	95,406	99,80	99,69	94,920
Sostanze non determinate e perdite	0,44	1,07	6,558	0,09	0,44	3,600	0,23	0,81	4,594	0,20	0,31	5,080
	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,000

(1) L'azoto è rappresentato con numeri speciali perchè facendo esso parte delle materie organiche, figura due volte, cioè isolatamente e collettivamente con gli altri elementi delle materie organiche medesime. Lo stesso dicasi delle singole sostanze minerali, che figurano collettivamente ed isolatamente.

Digitized by Google

I due conci di cavallo, come erano differenti per i caratteri esterni, così furono trovati molto diversi per la composizione chimica. Infatti:

	Acqua	Cenere	Anidride fosforica	Potassa	Azoto totale	Materie organiche
N. 1. Concio cavallino maturo	57.46	6.06	0.24	0.51	0.85	20.21
N. 2. Concio cavallino poco maturo	73.23	8.93	0.14	0.51	0.38	18.12

Per l'acido fosforico stanno tutti al di sotto della media generale; per la potassa le cifre combinano bene, ma per l'azoto uno solo supera le quote centesimali del concio ordinario: ciò che equivale a dire che l'azoto per il concio cavallino è in ambedue i casi piuttosto basso.

	Acqua	Cenere	Anidride fosforica	Potassa	Azoto totale	Materie organiche
N. 3. Concio bovino	71.28	16.03	0 17	0 39	0.31	13.03
N. 4. Concio bovino	70.48	16.60	0.15	0.38	0.42	13.03

I due conci bovini della regia tenuta di San Rossore stanno al di sotto delle quote centesimali per tutti e tre i costituenti di prima importanza: azoto, anidride fosforica e potassa.

IV.

Il signor dottore Giustiniano Malerbi di Montecosaro (Marche) per preparare la tesi di laurea, che prese a svolgere e sostenere davanti la Commissione esaminatrice nella regia Università di Pisa, sottopose ad analisi chimica nel nostro Laboratorio, negli anni 1885 e 1886, diverse qualità di concio, preparato in luoghi diversi delle

Digitized by Google

Marche e di Toscana, ed in diversi modi trattati e custoditi. letami da lui analizzati furono 8, riuniti in 5 gruppi.

I. — Concio della colonia agraria di Macerata (Marche) preparato in concimaia scoperta, circondata da cipressi, ancora troppo piccoli per dare ombra: fu inaffiato in estate col colaticcio per mezzo di tromba ogni 15 giorni: al concio della stalla si mescolarono le feci del Convitto, le ceneri e le spazzature di tutto il casamento della colonia agricola. Come lettiera si adoperò strame e foglie di bosco. Il monte del concio era alto circa due metri, ed appoggiato a muro da un sol lato; di sopra si cuoprì alla fine con terra, praticando alcuni fori acciocchè il liquido delle inaffiature potesse entrare nella massa del letame.

II. — Tre campioni presi in tre poderi diversi delle Marche preparati in fosse scavate nel terreno che servono da concimaie, nelle quali ogni 15 giorni si stratificava sul concio della terra, nell'estate si inaffiava con le orine raccolte nel pozzetto della stalla. La lettiera era paglia di grano.

III. — Un campione di concio preso nella fattoria delle Torrette (nella provincia di Macerata), custodito in concimaia scoperta con fondo e pareti di terra argillosa, ma con piano inclinato verso una fossa, dove si raccoglieva il colaticcio, quindi si disperdeva una parte del colaticcio: il lettime era paglia di grano: ogni 8 giorni si stratificava sul concio 33 chilogrammi di polvere di ossa, e si ricuopriva con terra argillosa. L'innaffiatura al colaticcio si lasciava fare al contadino, quando credeva opportuno.

IV. — Due campioni di concio presi alla fattoria della Cava (Pontedera) di proprietà del cavalier G. Toscanelli, nel giorno in cui lo spargevano sul terreno: fu preparato in concimaia coperta, inaffiato con colaticcio quando occorreva. Per il concio IV *a* il lettime adoprato era strame e paglia, ed era stato 5 mesi nella concimaia, e 5 mesi nel campo in mucchi conici ben coperti con terra argillosa; il concio IV *b* ebbe per lettime gambi, foglie ed altri resti di granturco; restò tre mesi nella concimaia ed un mese nel campo ben coperto con terra argillosa.

V. — Concio di cavallo pure della fattoria della Cava (Pontedera), ammucchiato da un anno sul campo e difeso con copertura di terra argillosa.

Digitized by Google

INDICAZIONE DEI CONCI ANALIZZATI	Acqua	Ceneri	Anidride fosforica	Potassa	Azoto totale	Materie organiche	*Annotazioni*
I. Concio della colonia agraria di Macerata.	77,88	11,67	0,245	0,720	0,672	11,05	
II.ª Concio del podere Moroni, provincia di Macerata	78,04	10,82	0,132	0,800	0,387	11,14	
II.ᵇ Concio del podere Morganti, Macerata	73,66	8,86	0,150	0,573	0,591	17,18	
II.ᶜ Concio del podere Quattrini, Macerata	78,95	15,57	0,166	0,830	0,392	9,48	
III. Concio della fattoria delle Torrette Macerata	80,76	6,59	0,390	0,670	0,574	12,65	
IV.ª Concio della fattoria della Cava (Pontedera) con lettiera di paglia e strame	72,88	13,70	0,300	1,030	(1) 0,721	13,42	(1) Del quale 0,051 allo stato di NH_3
IV.ᵇ Concio della fattoria della Cava con lettiera di granturcali . . .	71,42	16,53	0,210	1,040	(2) 0,602	11,63	(2) Del quale 0,042 allo stato di NH_3
V. Concio di cavallo della fattoria della Cava	59,48	25,20	0,300	0,500	0,500	15,17	

Digitized by Google

Lasciando a parte le deduzioni relative alla preparazioni e alla custodia del letame e per le quali rimandiamo alla tesi del dottore Malerbi, che potrebbe essere data alle stampe, io, per attenermi strettamente allo speciale argomento di questo lavoro, ed escludendo per ora il concio di cavallo, che, come è noto, molto si discosta dal concio ordinario delle nostre stalle, avvertirò:

1. che per l'acqua dei sette primi campioni si ha una media di 76 %, che non differisce che di + 1 dalla media teorica;

2. per l'acido fosforico, escludendo in questo caso il concio della fattoria delle Torrette a cui fu aggiunto polvere di ossa, si ha una media di 0,200 Ph_2O_5 %, che sta al di sotto di 0.100 dalla media data come generale;

2. per la potassa si ha 0.809 %; quantità che supera la media teorica di 0.309 %; ed anche se si tien conto soltanto dei concimi custoditi in concimaia scoperta, si ha una media di 0.719 % K_2O, sempre molto superiore alla quota teorica;

4. per l'azoto totale si ha la quota di 0.550 N %, che è di poco superiore alla media generale.

V.

Boussingault per stabilire in quale stato di combinazione l'azoto esisteva nel concio di stalla, sottopose ad analisi diverse qualità di concio di provenienza assai diversa; e trovò che alcuna volta tutto, o quasi tutto era allo stato di materia organica, qualche altra l' azoto organico giungeva a 93 % e l' azoto ammoniacale a 7 % soltanto dell' azoto totale; qualche altra volta, infine, il primo era 79 % ed il secondo 20.7 %. Quest' ultimo caso si verificò per il concio preparato nel *Jardin des Plantes* di Parigi.

H. Joulie riferisce (1) che in due conci di Verrières trovò l'azoto ammoniacale variare da 3 5 a 12.7 per % dell'azoto totale; e l'azoto nitrico da 0.75 a 3.7 %: quindi l'azoto organico in uno saliva a 83.6, nell'altro a 95.75 %. Le notevoli differenze in cui s'imbattè il signor Boussingault sono da attribuirsi al diverso modo con cui si mantiene il bestiame, alla differente maniera che si se-

(1) Joulie. *Guide pour l'achat et l'emploi des engrais chimiques* (sixieme edition), Paris 1886.

Digitized by Google

gue nel preparare e nel custodire il concio. Col dottore G. Ghinetti si determinò l'ammoniaca contenuta nei quattro conci della R. Tenuta di S. Rossore, la quale si svolgeva a 110° C. nel disseccare il concime. A questa temperatura non può svolgersi che quella parte dell'ammoniaca che esiste nel concio allo stato di carbonato ammonico, il quale probabilmente si è prodotto per la trasformazione dell' urea; ma non trovammo che piccole quantità:

			NH_3
In 100 parti di concio (nella condizione di naturale idratazione)	di cavallo. . .	N. 1	— 0.0131
		» 2	— 0.0059
	di bove. . . .	» 3	— 0.0105
		» 4	— 0.0143

Nel concime seccato a 110° C. restavano ancora piccole quantità di ammoniaca allo stato di sale ammonico: quindi al dottore G. Malerbi per stabilire la proporzione che passa tra l'azoto organico e l'azoto ammoniacale, si consigliò di determinare nel concio, al solito nello stato suo naturale (cioè non disseccato), l'ammoniaca per mezzo della magnesia; ed egli trovò:

			Azoto totale	Azoto ammoniacale
In 100 parti di	Concio di cavallo della Cava	N. 1	— 0.721	— 0.051
	Id. id.	» 2	— 0.602	— 0.042
	Id. id.	» 3 (1)	0.500	— 0.023

In nessuno dei conci analizzati nel nostro laboratorio è stato riscontrato l'azoto ammoniacale nella considerevole quantità di un quinto dell'azoto totale dall'illustre Boussingault trovata nel concio di stalla preparato presso il *Jardin des Plantes* di Parigi.

Evidentemente nei nostri conci la massima parte dell' azoto esiste allo stato di sostanza organica, e non può questo importante elemento essere posto direttamente a profitto dalle piante coltivate: occorre quindi che le combinazioni organiche delle quali fa parte, si scompongano, e pel concorso di tutte le condizioni che favoriscono la nitrificazione, si ossidino nel terreno; sicchè l'azoto dei nostri concimi di stalla non può essere assorbito dalle piante infino a tanto che non è convertito in nitrato solubile.

(1) Da un anno ammucchiato nel campo.

Digitized by Google

VI.

I dati di fatto fino ad ora raccolti non sono nè per numero, nè per concordanza di cifre sufficienti per potere trarre ancora conclusioni sicure: tuttavia è da aversi come abbastanza ben provato che difetta nel concio delle nostre stalle più l'acido fosforico della potassa; è quindi da raccomandarsi l'uso dei concimi fosfatici per la concimazione delle nostre terre, ed è quasi certo che l'azoto totale sta piuttosto al di sopra che al di sotto della quota teoretica del 5 $^0/_{00}$, ma vi si trova in stato poco favorevole alla sua assimilazione per parte delle piante; quindi curando con intelligenza la preparazione del letame si potrà avere dalle nostre aziende rurali conci meglio provveduti di azoto di quello che teoricamente si ammette; e di combinazioni nitrogenate più assimilabili di quelli che presentemente figurano nella loro composizione.

Sulla fosforite del Capo di Leuca;

analisi del prof. ITALO GIGLIOLI

Questa fosforite proviene dal Capo di Santa Maria di Leuca, in Terra di Otranto, dove si trova abbondate nel calcare pliocenico che costituisce la costiera di quell'estremo limite d'Italia.

È questa la prima, e finora la sola, fosforite che sia stata scoperta esistere in una certa abbondanza in Italia; nè credo che fino ad ora ne sia stata pubblicata l'analisi benchè già da parecchi anni sia conosciuta l'esistenza del giacimento fosforico presso al Capo di Leuca.

La fosforite è tutta incastonata nel calcare. È costituita da frammenti e noduli, di forma irregolare, quasi di brecciame di varia grandezza, i frammenti non essendo generalmente più grossi di una noce. Resti di conchiglie e di altri fossili si trovano in certa abbondanza nel calcare.

Digitized by Google

Avendo fatto diversi saggi in un esemplare della fosforite di Leuca, liberata dalla ganga calcarea, la ho trovata della seguente composizione:

Fosfato calcico	39,22
Carbonato calcico	39,84
Solfato calcico	1,81
Ossido ferrico	4,02
Silice e silicati insolubili negli acidi .	3,88
Allumina e sostanze non determinate, per differenza	12,98
Acqua	1,25
	100,00

Le determinazioni del pentossido fosforico, fatte per mezzo del molibdato ammonico, diedero rispettivamente 17,96, 17,84, 17,88 per cento di P_2O_5. Le determinazioni del pentossido fosforico fatte col metodo dell' acido citrico, diedero cifre più alte, 19,45 per cento a 20,51 per cento, cifre delle quali non ho tenuto conto.

Il carbonato calcico fu calcolato dalla quantità di CO_2 trovato, in due determinazioni, rispettivamente uguale a 16,21 e 16,22 per cento.

In due determinazioni SO_3 fu trovato uguale a 1,81 per cento.

I noduli della fosforite del Capo di Leuca sono molto duri. Si possono facilmente separare dalla ganga calcarea infuocando la roccia in un fornello, e poi mettendo la massa infuocata nell' acqua fredda; dopo questo trattamento i noduli si lasciano facilmente ridurre in polvere. In questi ultimi giorni ho preparato cosí una certa quantità di questa fosforita, ridotta in polvere fina, per farne uso in esperienze culturali col frumento.

Credo che, in grande, le fosforiti potrebbero venir facilmente separate dal calcare, trasformando il calcare in calce, entro le ordinarie fornaci, e poi separando i noduli dopo sfiorita la calce all'aria.

Digitized by Google

Debbo ringraziare il mio vecchio alunno, dottore Achille Daniele, professore di agricoltura nell' istituto tecnico di Lecce, per avermi mandato gli esemplari della fosforite del Capo di Leuca, e per avermene descritto la giacitura.

Laboratorio di chimica agraria— R. scuola superiore d'agricoltura in Portici.

Digitized by Google

Digitized by Google

La scena illustrata

Periodico quindicinale di letteratura, musica e drammatica diretto da Pilade Pollazzi; Firenze via S. Egidio N. 16.

Abbonamento annuo L. 10.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 12 per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima — Teoria atomica del Dr. O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri — Napoli.

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

JUL 2 1883
LIBRARY

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO II.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

INDICE

Pag.

G. CIAMICIAN E P. SILBER—*Ricerche sull'apiolo* 57
G. CIAMICIAN E G. MAGNANINI — *Sintesi di acidi metilindol-carbonici* 59
R. NASINI E A. SCALA — *Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo* . 62
G. CIAMICIAN E G. MAGNANINI — *Sulla formazione dei due tetrabromuri di pirrolilene* 72
G. BELLUCCI—*Sulla formazione dell'amido nei granuli di clorofilla* 77
G. A. BARBAGLIA—*Azione dello zolfo sull' aldeide paraisobutirrica* 85

Pag.

R. CAMPANI — *Azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido colalico* 88
G. GAZZARRINI — *Intorno all'azione dello zolfo sull'aldeide benzoica* 90
G. DE VARDA — *Sopra un acido solfoisovalerianico*. . 91
G. MAGNANINI — *Sui derivati acetilici del metilchetolo e dello scatolo* 94
C. MONTEMARTINI—*Sulla composizione chimica e mineralogica delle roccie serpentinose del Colle di Cassimoreno e del Monte Ragola (Valle del Nure)* . . 103

—

PALERMO
UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA
Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431
1888

Pubblicato il 21 maggio 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD
JUL 2 1883
LIBRARY

Ricerche sull'Apiolo;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nella presente comunicazione esponiamo brevemente alcuni dei fatti, che abbiamo trovato finora, allo scopo di riservarci lo studio ulteriore di questa sostanza, che ci sembra degna d' interesse e per il suo comportamento chimico e per le sue proprietà fisiologiche.

La costituzione chimica dell'apiolo è ancora completamente ignota, sebbene questo composto sia conosciuto già da molto tempo, ed anche noi, lo confessiamo, ci troviamo ancor lontani dall' avere trovato la soluzione del difficile problema, che abbiamo intrapreso a risolvere.

Le ricerche più recenti sull'apiolo sono quelle di E. von Gerichten (1), che datano dal 1876. L'apiolo è stato ottenuto dai semi di prezzemolo, assieme ad un terpene, per distillazione con vapor acqueo. É un solido che secondo v. Gerichten fonde a 30° e bolle senza scomposizione intorno ai 300°. Cristallizza in aghi bianchi, insolubili nell'acqua e solubili nell' alcool e nell' etere. Quando é fuso si solidifica molto difficilmente. La sua reazione caratteristica più nota è quella con l'acido solforico, in cui si scioglie per lieve riscaldamento con colorazione rossa intensa; aggiungendo acqua alla soluzione solforica si separa una sostanza fioccosa bruna. All'apiolo si attribuisce la formola $C_{12}H_{14}O_4$.

Nostra prima cura è stata quella di avere dell'apiolo perfettamente puro, per determinarne nuovamente la composizione. La sostanza proveniente dalla fabbrica di E. Merck venne a questo scopo sottoposta ad una accurata distillazione frazionata a pressione ordinaria ed a pressione ridotta. L' apiolo bolle costantemente a 294° a pressione ordinaria, ed a 179° alla pressione di 34 mm.

I risultati delle nostre analisi confermano la formola $C_{12}H_{14}O_4$, come si vede dai seguenti numeri:

(1) Berl. Ber. IX, 1477.

Digitized by Google

I. gr. 0,2156 di apiolo, distillato a pressione ordinaria, dettero gr. 0,5130 di CO_2 e gr. 0,1310 di H_2O.

II. gr. 0,2378 di apiolo, distillato a pressione ridotta, dettero gr. 0,5642 di CO_2 e gr. 0,1398 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{14}O_4$
	I	II	
C	64,88	64,77	64,86
H	6,75	6,53	6,31

Finora non ci fu possibile di determinare il peso molecolare dell'apiolo per mezzo della densità di vapore.

L'apiolo é volatile con vapore acqueo , è solubile , oltre che nell'etere e nell'alcool, anche facilmente nell'acetone, nel benzolo, nell'etere acetico e petrolico. Non si combina con gli acidi nè con le basi e finora non abbiamo potuto ottenere composti coll'idrossilammina e colla fenilidrazina.

Dei diversi prodotti di scomposizione dell'apiolo, che abbiamo ottenuti finora, accenneremo soltanto a quello che si forma per ossidazione coll'acido cromico. Si ossidano 4 gr. di apiolo con un miscuglio di 30 gr. di bicromato potassico, 30 gr. di acido solforico concentrato e 600 c.c. d'acqua, bollendo in un apparecchio a ricadere. Durante l'operazione si svolge anidride carbonica e dei vapori di odore aldeidico, che però non riducono la soluzione d'argento ammoniacale. Dopo tre ore d'ebollizione, l'ossidazione è compiuta e per raffreddamento si separano degli aghetti di una nuova sostanza. Si distilla con vapor acqueo, per eliminare l'apiolo rimasto inalterato, ed assieme a questo passano piccole quantità d'un acido volatile che non si è potuto afferrare finora. Filtrando si ottiene il nuovo corpo, che rimane in parte disciolto nella soluzione cromica, da cui si può estrarre con etere. Il rendimento ammonta al 20 % dell'apiolo impiegato. Ossidando l'apiolo con anidride cromica in soluzione acetica non si hanno rendimenti migliori.

Il nuovo prodotto venne purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. Fonde a 102°.

Le analisi dettero i seguenti risultati, che conducono alla formola $C_{12}H_{12}O_6$:

I. gr. 0,1822 di sostanza dettero gr. 0,3838 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

II. gr. 0,2268 di sostanza dettero gr. 0,4754 di CO_2 e gr. 0,1006 di H_2O.

Digitized by Google

III. gr. 0,1928 di sostanza dettero gr. 0,4040 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O.

In cento parti trovato:

	trovato			calcolato per $C_{12}H_{12}O_6$
	I	II	III	
C	57,44	57,17	57,13	57,14
H	4,94	4,93	4,91	4,76.

La sostanza della formola $C_{12}H_{12}O_6$ è perfettamente neutra. Non si scioglie negli alcali ed è poco solubile nell'acqua. Si scioglie difficilmente del pari nell' etere petrolico, facilmente invece nell' alcool, nell' etere, nel solfuro di carbonio, nell' acido acetico glaciale e nel benzolo; da questo solvente si separa in forma di lunghi aghi splendenti. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla intensa; col riscaldamento la soluzione prende un colore verde oliva e per aggiunta d'acqua si separano fiocchi bruni.

Per ultimo vogliamo ancora aggiungere che l' apiolo dà, per ossidazione col camaleonte, del pari un prodotto neutro, che fonde a 122°, e piccole quantità di un acido.

Speriamo di potere fra non molto far seguire a questa breve nota una comunicazione più estesa e più interessante.

Sintesi di acidi metilindolcarbonici;

nota preliminare di G. CIAMICIAN e G. MAGNANINI.

L'analogia di comportamento del pirrolo con gli indoli è stata recentemente più volte provata. I fatti noti fin'ora, sebbene dimostrino in modo indiscutibile la somiglianza chimica che esiste fra i derivati del pirrolo e quelli dell'indolo, pure non sono sufficienti a dare quel quadro completo di reazioni che è necessario per giudicare, in ogni singolo caso, del modo di comportarsi delle sostanze appartenenti ai due gruppi di composti. La storia chimica dell'indolo non ha raggiunto ancora quello sviluppo che oggi vanta quella del pirrolo, sebbene si conoscano già alcune delle reazioni più importanti comuni alle due serie di composti, come sarebbe

Digitized by Google

quella della trasformazione degli indoli in derivati della chinolina (Fischer, Ciamician, Magnanini) e quella della formazione dei derivati chetonici dei metilindoli dall'anidride acetica (Fischer). Guidati dal concetto ora esposto, noi abbiamo iniziato una serie di ricerche sul gruppo, degli indoli, dopo esserci accordati col prof. Emilio Fischer, che coltiva pure questo campo di studi, per una divisione del lavoro. Noi porgiamo, in questa occasione, sentiti ringraziamenti all'illustre chimico di Würzburg per la gentilezza che ebbe in quella occasione a dimostrarci.

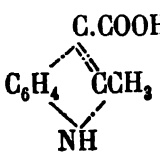
In questa nota preliminare accenneremo brevemente soltanto ad alcuni dei fatti da noi trovati fin'ora, riserbandoci di esporre il tutto, a suo tempo, in una più estesa comunicazione.

È noto che si possono ottenere abbastanza facilmente gli acidi pirrolcarbonici facendo agire l'anidride carbonica sul composto potassico del pirrolo e il carbonato ammonico sul pirrolo, ed è noto inoltre che in queste reazioni il carbossile va principalmente a sostituire un atomo di idrogeno in posizione α. Ci sembrò interessante di vedere se queste reazioni fossero applicabili anche agli indoli, e di stabilire se entrambi i c-metilindoli sono in grado di dare con eguale facilità gli acidi carbonici relativi, vale a dire se il carbossile entra egualmente nella posizione α e nella posizione β.

I due c-metilindoli si prestano mirabilmente a questi studî, perchè in uno di essi (scatolo) è disponibile l'idrogeno in posizione α, nell'altro quello in posizione β. La sintesi dell'acido scatolcarbonico ha poi un interesse speciale essendo questo composto, oltre all'indolo ed allo scatolo, un prodotto costante della putrefazione delle materie albuminoidi.

I tentativi fatti col carbonato ammonico non ci hanno dato finora risultati soddisfacenti; si ottengono invece facilmente gli acidi scatolcarbonico e metilchetolcarbonico, facendo agire l'anidride carbonica sopra un miscuglio equimolecolare di sodio metallico e scatolo o metilchetolo. La reazione avviene a quanto sembra con uguale facilità in entrambi i casi, e si compie intorno ai 230-250°.

L'*acido metilchetolcarbonico* o *acido α-metil- β- indolcarbonico*

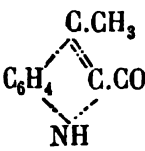


non era conosciuto fin ora. Cristallizza dall'alcool di-

Digitized by Google

luito in aghettini quasi insolubili nell'acqua, che si decompongono intorno ai 183° in anidride carbonica e α-metilindolo. È un composto poco stabile, che ricorda in parte il comportamento dell' acido β-pirrolcarbonico; si scinde nel modo accennato anche bollendo la soluzione del suo sale ammonico.

L' *acido scatolcarbonico* o *acido β- metil- α- indolcarbonico*



ottenuto per sintesi dallo scatolo è identico a quello scoperto da H. ed E. Salkowski (1). Cristallizza dall'acqua bollente in aghi finissimi e fonde scomponendosi in acido carbonico e scatolo intorno a 165°. È più stabile dell'acido metilchetolcarbonico, la soluzione del suo sale ammonico non si scinde in scatolo libero per ebollizione.

Sembra che per riscaldamento con anidride acetica possa dare una anidride analoga alla pirocolla.

Nel porre fine a questa breve comunicazione diremo ancora che è nostra intenzione di studiare il comportamento dei metilindoli col fosgene, l' etere clorocarbonico ed il cloruro di urea $\left(CO\begin{smallmatrix}Cl\\NH_2\end{smallmatrix}\right)$. Abbiamo inoltre tentata l' ossidazione dell' acetilmetilchetolo di Jackson, che, secondo le recenti ricerche di E. Fischer, è un vero chetone come il pseudoacetilpirrolo, abbenchè venga facilmente scisso dall'acido cloridrico. L'ossidazione con camaleonte pare non dia che l'acido acetil-o-amidobenzoico, che si ottiene pure dal metilchetolo con lo stesso ossidante; sembra invece che tanto l'acetilmetilchetolo che il metilchetolo diano, per ossidazione colla potassa fondente, l'acido α-indolcarbonico, ottenuto per sintesi da E. Fischer dall'acido fenilidrazinpiroracemico. Questo fatto sarebbe interessantissimo perchè anche i c-metilpirroli (similmente ai fenoli) non dànno gli acidi pirrolcarbonici corrispondenti per ossidazione col camaleonte, ma bensì per ossidazione dei loro composti potassici colla potassa fondente.

Per ultimo facciamo già ora osservare che l'introduzione dell'acetile nello scatolo offre qualche difficoltà, e sembra non avvenire agevolmente che coll'intervento di cloruri metallici. Ci ripromettiamo risultati interessanti dallo studio del c-acetilscatolo per-

(1) Berl. Ber. 13, 189, 2217; 18, 410, 411 Ref.

Digitized by Google

chè questa sostanza si avvicinerebbe per la sua costituzione all'α-acetilpirrolo, più del derivato acetilico del metilchetolo che contiene l'acetile in posizione β. Questo ultimo fatto forse potrà servire a spiegare il comportamento dell'acetilmetilchetolo.

Padova, Istituto Chimico, 1 febbraio 1888.

Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo;

nota di R. NASINI e A. SCALA (1).

Da molto tempo noi eravamo occupati nello studio dei composti organici solforati, principalmente allo scopo di stabilire qualche cosa di positivo riguardo alla tetravalenza dello zolfo e alla diversità delle sue valenze; noi avevamo fatto speciale oggetto delle nostre ricerche i solfuri organici, le solfine e i composti che da esse derivano. Sino a qui non avevamo creduto necessario di pubblicare i resultati dei nostri studi e attendevamo di averli completati ancor maggiormente, ma un lavoro comparso recentemente negli Annali di Liebig, eseguito dai signori Klinger e Maassen (2) nell'istituto chimico dell'Università di Bonn, e nel quale gli autori lavorando nello stesso nostro campo trovano risultati diametralmente opposti ai nostri, ci obbliga a pubblicare almeno una parte delle nostre ricerche.

La quistione della tetravalenza dello zolfo è stata lungamente dibattuta. Senza tener conto dei composti in cui questo elemento è unito con altri elementi bivalenti o polivalenti, composti che in modo assoluto non possono mai essere una prova della sua tetravalenza, vi sono poi altre combinazioni in cui essa sembra non dubbia: queste sono, oltre il tetracloruro di zolfo che non si è riusciti ad isolare, i derivati solfinici dei solfuri organici, i quali possono tutti considerarsi come derivati degli ioduri solfinici che risultano dall' addizione di un solfuro organico M_2S con un ioduro alcoolico MI: questi ioduri hanno quindi la composizione SM_3I nei quali I può essere sostituito da Br, Cl, OH e che dànno luogo poi a svariatissimi composti nei quali l'aggruppamento SM_3 figura sempre come monovalente: i tre radicali alcoolici possono essere uguali oppure differenti: ma sino ad ora si conoscono soltanto composti

(1) Dagli atti della R. Accademia dei Lincei.
(2) Liebig's Annalen t. CCCXLIII, p. 193.

Digitized by Google

del tipo SM_2A e $SM'_2M''A$, ossia aventi tutti e tre i radicali alcoolici uguali o pure soltanto due uguali. Disgraziatamente di tutti questi composti nè dei più semplici nè degli altri, si è potuto determinare la densità di vapore: quindi resta sempre il dubbio se si tratti di veri composti atomici dalla riunione nei quali necessariamente e indubbiamente lo zolfo sarebbe tetravalente, oppure di composti molecolari derivanti p. es. di solfuri organici e di una molecola di ioduro alcoolico. Altra questione poi vi è e del più grande interesse che riguarda non solo la tetravalenza dello zolfo, ma ancora la quantità delle sue valenze , se ciò esse sieno tutte uguali fra di loro. Ove si potesse escludere l'ipotesi delle combinazioni molecolari, i fatti scoperti da Krüger, a proposito dei composti solfinici a cui sopra abbiamo accennato, sarebbero una prova indiscutibile che le quattro valenze dello zolfo non sono uguali. P. Krüger in un lavoro eseguito l' anno 1876 nel laboratorio di Kolbe (1) preparò, partendo dal solfuro d'etile e l' ioduro di metile, il corrispondente ioduro solfinico $C_2H_5)_2CH_3SI$ e quindi molti derivati di questo: partendo poi dal solfuro misto di metile etile e dall'ioduro di etile, preparò poi il corrispondente composto solfinico $C_2H_5.CH_3.C_2H_5.S.I$ e i suoi derivati. Malgrado che avessero l'identica composizione, trovò che nè gli ioduri nè i derivati corrispondenti che si ottenevano erano identici: si avevano delle isomerie. I derivati del primo ioduro solfinico li chiamò, per ricordare l'origine, combinazioni della dietilmetilsolfina, gli altri combinazioni della etilmetiletilsolfina.

Nella piccola tabella seguente sono riuniti i risultati più interessanti di Krüger a proposito di questa isomeria :

Combinazioni della dietilmetilsolfina
$E_2S.MI$ - olio

$2(E_2S.MCl)PtCl_4$. monometrico. p di f. 214°
$E_2S.MCl.AuCl_3$. aghi lunghi. p. di f. 192°
$E_2S.MCl.CHgCl_2$. romboedrico. p. di f. 198°
$E_2S.MCN.HgI_2$. tetragonale. p. di f. 115°.

Combinazioni della etilmetiletilsolfina
$ESM.EI$ - cristallino

$2(EMS.ECl).PtCl_4$. monoclino. p. di f. 186°
$ESM.ECl.AuCl_3$ crist. microscopici p. di f. 178°
$ESM.ECl.2HgCl_2$ trimetrico. p. di f. 112°.
$ESM.ECN.HgI_2$ monoclino. p. di f. 98°.

(1) Journ. f. prakt. Chem. [2] XIV, 193.

Digitized by Google

Come si vede le differenze tra i composti corrispondenti delle due solfine sono abbastanza notevoli: sopra tutti poi è interessante il fatto dei due cloroplatinati che, avendo composizione identica, cristallizzano in sistemi differenti, e quello analogo delle combinazioni dei cianuri solfinici coll' ioduro mercurico. Quanto ai punti di fusione, trattandosi di sostanze che si decompongono con grande facilità, non si può dar loro una grande importanza: quindi appoggio principale in favore di tale isomeria sarebbe evidentemente il diverso modo di cristallizzare. Ora Krüger non sembra che facesse determinazioni cristallografiche, di più aggiunge nella sua memoria che se le soluzioni del cloroplatinato monoclino si lascia a sè per molto tempo, si ottiene poi cristallizzato quello monometrico. Tutto questo fece dubitare se realmente fosse il caso di una isomeria o non piuttosto si trattasse di composti più o meno puri. Lossen (1) infatti crede che Krüger avesse tra le mani composti impuri: crede che il cloroplatinato monoclino non fosse altro che il monometrico impuro è che perciò, pure essendo monometrico, si presentava con aspetto diverso, e dice che a tutte queste obiezioni Krüger avrebbe potuto rispondere facendo fare esatte misure cristallografiche. E anche L. Meyer nel suo celebre libro *Die modernen Theorien der Chemie* dice che l'esistenza di tale isomeria non è perfettamente sicura (2). Notisi poi che anche ammettendo che realmente esistano quest'isomeri, non si potrebbe subito concludere assolutamente che le valenze dello zolfo sieno diverse; giacchè tutto si potrebbe spiegare colla ipotesi delle combinaziani molecolari: in un caso si sono unite due determinate molecole, nell'altro due molecole diverse. Di questa opinione non era Krüger il quale credeva che il comportamento chimico dei derivati solfinici non poteva spiegarsi supponendo che fossero combinazioni molecolari. E anche Van't Hoff ammette che si tratti di veri composti atomici (3): egli crede che delle quattro valenze dello zolfo due sono spiccatamente positive, le altre due invece decisamente negative: l'isomeria scoperta da Krüger è una conseguenza necessaria di questa teoria che Van' t Hoff stabilì specialmente sopra considerazioni di ordine chimico.

Per contribuire a risolvere la questione della tetravalenza dello zolfo e quella della diversità delle sue valenze, noi avevamo da molto tempo ripetuto le esperienze di Krüger, e poichè con ricer-

(1) Liebig's Annalen. t. CXXXVI, p. 1.
(2) *Die modernen Theorien der Chemie* Fünfte Auflage p. 353.
(3) *Ansichten über die organische Chemie.* Brauschweig 1881, p. 63.

Digitized by Google

che attente e minuziose e con esatte misure cristallografiche avevamo trovato sostanzialmente giusto quello che da Krüger era stato esposto, così non avevamo creduto necessario di pubblicare fino ad oggi le nostre ricerche, tanto più che eravamo occupati a risolvere la questione se in generale le solfine si debbono considerare come combinazioni molecolari o atomiche, e l' altra importantissima se vi possono essere casi di isomeria anche nei composti in cui lo zolfo bivalente è unito con atomi o gruppi monovalenti.

Noteremo qui come vi sieno dei fatti che appoggiano una tale ipotesi. Carius facendo agire in tubi chiusi a 150° l'alcool metilico o l'alcool amilico sul disolfofosfato di etile, ottenne due solfuri misti, quello di metileetile e quello di etileamile, che analizzò e di cui determinò la densità di vapore, il primo dei quali bolliva a 58,8°-59,5°, il secondo a 132-133,5° (1). E identici composti disse di avere ottenuti il Linneman (2) trattando con ioduro di metile e di amile una soluzione di solfuro potassico nell'alcool etilico. Ma in seguito trattando con ioduro di metile la mercaptide sodioetilica, fu ottenuto appunto da Krüger un solfuro di metileetile bollente a 65-66°, e per l' azione dell' ioduro d'etile sulla mercaptide sodioamilica ottenne Saytzeff (3) un solfuro di etileamile bollente a 158-139°. Carius analizzò e teterminò la densità di vapore dei suoi prodotti, e lo stesso fecero alla loro volta Krüger e Saytzeff: del resto i punti di ebollizione dati da questi scienziati sono del tutto sicuri perchè confermati da molti altri esperimentatori, mentre l' esperienze di Carius sino a qui non erano mai state ripetute. È probabile che si tratti anche qui di un caso di isomeria, e Saytzeff stesso ne dubita e dice che sarebbe interessante di vedere quale composto si ottiene facendo agire l'ioduro di amile sulla mercaptide sodioetilica. Noi abbiamo ripetuto le esperienze di Carius e presto pubblicheremo i risultati delle nostre ricerche: per ora ci limiteremo a far conoscere che nel modo indicato da Linnemnnn non si ottengono solfuri misti e che, volendo preparare il solfuro di etileamile nel modo suggerito da Saytzeff, con nostra meraviglia abbiamo osservato che l'ioduro d'amile non reagisce quasi affatto sulla mercaptide sodioetilica, mentre si ha, come è noto, una reazione vivissima quando si tratta la mercaptide sodioamilica coll'ioduro d'etile.

(1) Liebig's Annalen t. CXIX, p. 313. Anno 1861.
(2) Liebig's Annalen. t. CXX, p. 61. Anno 1861.
(3) Liebig's Annalen. t. CXXIX, p. 354.

Digitized by Google

Come abbiamo detto in principio la memoria dei signori Klinger e Maassen comparsa sul finire del decembre dell'anno decorso ci obbliga a pubblicare almeno una parte delle nostre ricerche, quella che riguarda i lavori di Krüger. Klinger e Maassen affermano di avere pure ripetute le esperienze di Krüger e di avere trovato che non esiste che un solo ioduro solfinico in cui lo zolfo è unito con due etili e un metile, e conseguentemente non esiste che una sola serie di derivati: tutti i composti li riguardano perciò come derivanti dalla dietilmetilsolfina e affermano che tutte le combinazioni ottenute da loro partendo dagli ioduri solfinici preparati nei sei modi qui sotto indicati, sono sempre identiche quando hanno identica composizione:

A) del solfuro di etile e ioduro di metile: 1) sotto 20°; 2) cristallizzando il prodotto 1) dalle soluzioni calde; 3) a caldo.

B) del solfuro di etilmetile e ioduro d'etile: 4) sotto 20°; 5) cristallizzando dalle soluzioni calde il prodotto 4); 6) a caldo (in questo modo si ottengono composti meno puri).

Ci ristringeremo a parlare dei cloroplatinati perchè questi, per le solfine, sono i composti sopra i quali si è sempre maggiormente rivolta l'attenzione dei chimici: cristallizzano bene e si possono purificare e analizzare facilmente. Klinger e Maassen non hanno potuto ottenere che un solo cloroplatinato, quello che secondo Krüger deriva dalla etilmetiletilsolfina, cioè il monoclino: anche preparando l'ioduro nel modo descritto da Krüger e poi facendo il cloruro e il cloroplatinato, essi non hanno ottenuto che il composto monoclino e che, secondo le loro esperienze, fonde a 210°. I cristalli dei cloroplatinati ottenuti coi diversi metodi li hanno sempre fatti osservare da un cristallografo, il sig. G. Laird, il quale ne ha determinato la forma e il sistema e ha trovato che sempre erano gli stessi, sempre monoclini (1). Secondo gli autori se si trattano soluzioni molto concentrate di cloruro di solfina con cloruro di platino, si ha immediatamente un precipitoto costituito sempre da cristalli monoclini, ma che *a un occhio poco esercitato e con un esame superficiale* possono sembrare monometrici e precisamente, come dice Krüger, combinazioni del cubo, ottaedro e tetraetro. In questo modo gli autori si spiegano come Krüger si potesse essere ingannato. Concludono non esistere che una sola sol-

(1) *Ueber die Krystallographischen Beziehungen der Metyl-und Aethylsulfinchloroplatinate.* Inaugural-Dissertation. G. F. Laird 1888. Zeitschift für Krystallographie XIV, 1. 1888.

Digitized by Google

fina, la quale non dà naturalmente che una serie sola di derivati aventi la stessa composizione : in qualche caso si possono avere dei sali diversi, ma diversi perchè aventi composizione diversa : così p. es. il cloruro di solfina può combinarsi sia con sei, sia con due molecole di cloruro mercurico e dar luogo a due composti diversi: ma è sempre la stessa solfina che si unisce : isomeria non esiste.

Ora le nostre ricerche sono in perfetta contraddizione con tutto quello che dicono i signori Klinger e Maassen. Noi abbiamo preparati gli ioduri delle solfine secondo le prescrizioni di Krüger, e abbiamo stabilito principalmente che esistono due cloroplatinati, l'uno monometrico che deriva dalla dietilmetilsolfina, l'altro monoclino che deriva dalla etilmetiletilsolfina. Le determinazioni cristallografiche furono eseguite dal prof. G. La Valle nel Gabinetto mineralogico dell'Università di Roma diretto dal prof. Strüver e non lasciano nessun dubbio in proposito. Gli ioduri solfinici, come abbiamo detto, li abbiamo preparati nel modo indicato da Krüger: cioè si è scaldata a bagno maria, in un apparecchio a reflusso e per vari giorni, una mescolanza di pesi molecolari di solfuro etilico e ioduro metilico o di solfuro di metiletile e ioduro di etile, aggiungendo alla mescolanza un po' d'acqua (circa $^1/_4$ del volume). Ottenuti gli ioduri, preparammo i cloruri per mezzo del cloruro d'argento e quindi i cloroplatinati. Mentre la preparazione degli ioduri fu sempre fatta nel modo indicato, quanto alla preparazione e alla cristallizzazione dei cloroplatinati abbiamo variato moltissimo le condizioni sia di concentrazione che di temperatura : malgrado questo noi abbiamo *sempre* potuto constatare che dall' ioduro di dietilmetilsolfina si ottiene sempre un cloroplatinato monometrico: e anzi questo composto si ottiene con molta facilità puro e ben cristallizzato: dall' ioduro di etilmetiletilsolfina si ottiene sempre un cloroplatinato monoclino, sebbene la purificazione sia un poco più difficile e ci vogliano maggiori precauzioni per ottenere cristalli che si possano ben misurare. Non abbiamo però mai sin qui potuto constatare la trasformazione del composto monoclino nel monometrico, sebbene le soluzioni del primo sieno state lasciate a sè per molti mesi in condizioni svariatissime di concentrazione e di temperatura.

Facciamo seguire le nostre analisi dei cloroplatinati avvertendo che le sostanze analizzate sono di preparazione diversa, ma tutte sono state studiate cristallograficamente. Quanto ai punti di fusione noi avremmo trovato che il cloroplatinato della dietilmetilsolfina

Digitized by Google

fonde a 205°, quello della etilmetilsolfina a 211-212°. Del resto fondono male e si decompongono: perciò crediamo che tale determinazione non abbia grande importanza.

Cloroplatinato del cloruro di dietilmetiletilsofina.
$2(C_2H_5)_2CH_3.ClS.PtCl_4$.

P. di fusione 205° monometrico.

I. gr. 0,4718 di sostanza dettero gr. 0,1480 di Pt.
II. gr. 0.3764 di sostanza dettero gr. 0,1180 di Pt.
III. gr. 0,4080 di sostanza dettero gr. 0,1570 di Pt.
IV. gr, 0,3807 di sostanza dettero gr. 0,2720 di CO_2 e gr.0,1560 di H_2O.
V. gr. 0,3165 di sostanza dettero gr. 0,2292 di CO_2 e gr. 0,1256 di H_2O.

Di qui si ricava :

	trovato					calcolato per $2(C_2H_5)_2CH_3SCl.PtCl_4$
	I	II	III	IV	V	
C	—	—	—	19,49	19,81	19,43
H	—	—	—	4,54	4,39	4,21
Pt	31,36	31,34	31,52	—	—	31,29

Cloroplatinato del cloruro di etilmetiletilsolfina
$2C_2H_5.CH_3.C_2H_5ClS.PtCl_4$

P. di fusione 211-212° monoclino.

I. gr. 0,3760 di sostanza dettero gr. 0,1172 di Pt.
II. gr. 0,3372 di sostanza dettero gr. 0,1058 di Pt.
III. gr. 0,5818 di sostanza dettero gr. 0,1826 di Pt.
IV. gr. 0,5592 di sostanza dettero gr. 0,4071 di CO_2 e gr. 0,2235 di H_2O.

Di qui si ricava

	trovato				calcolato per $2C_2H_5.CH_3.C_2H_5SCl.PtCl_4$
	I	II	III	IV	
C	—	—	—	19,84	19,43
H	—	—	—	4,46	4,21
Pt	31,17	31,37	31,38	—	31,49

Per tutto ciò che riguarda la conoscenza esatta della forma

Digitized by Google

cristallina dei due isomeri e la questione della morfotropia dei composti solfinici, a cui accenna il Laird nella sua memoria, facciamo seguire il lavoro cristollografico che il prof. La Valle ha avuto la gentilezza di comunicarci.

Cloroplatinato di etil-metil-etil-solfina.

Sistema cristallino = monoclino.

Costanti $a : b : c = 1,15113 : 1 : 0,794745$.
$\beta = 49°.17'.56''$

Forme osservate: (110), ($\bar{1}11$), (001), (010)
Combinazioni (110) ($\bar{1}11$) (001)
(110) ($\bar{1}11$) (001) (010).

Sopra parecchi cristalli misurati, solo da tre ottenni valori angolari attendibili per numero di spigoli omologhi potuti misurare; e da essi ottenni:

angoli	Misurati limiti	Misurati medie	calcolati	n
001 : 110	60°.32′ — 60°.36′	60°.34′.20″	•	7
$\bar{1}11$: 001	55. 13 — 55. 39	55. 26. 20	•	7
110 : $1\bar{1}0$	82. 14 — 82. 28	82. 13. 20	•	8
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	77.3	77.3	76°.52′.48′	4
110 : $\bar{1}11$	67. 15 — 67. 34	67. 24. 30	67. 43. 39.	5

Sul piano di simmetria una direzione di estinzione è quasi normale allo spigolo [001].

Sulle faccie del prisma (110) si osserva nettamente un apice d'iperbole con relativi anelli.

La bisettrice acuta è quasi normale ad (100).

Dispersione orizzontale.

I cristallini sono spesso tabulari secondo due facce parallele del prisma verticale, ed in pari tempo allungati nel senso degli spigoli che queste formano colla base.

Non meno sovente mostrano quasi egualmente sviluppate le forme (110) e (001).

Finalmente, ma più di rado, si osservano le forme ($\bar{1}11$) e (110). predominanti.

Digitized by Google

In opnuno di questi tre modi vari di sviluppo dei cristalli le dimensioni massime non superano i due millimetri.

Cloroplatinato di dietil-metil-solfina.

Sistema cristallino = monometrico.
Combinazione (100), (111).

angoli	Misnrati limiti	medie	calcolati	n.
111 : 001	54°.12′ — 55°.37′	54°.52′	54°.44′	17
001 : 100	89. 40 — 90. 34	90. 00	90. —	3
111 : $1\bar{1}1$	69. 52 — 71. 10	70. 32	70. 32	6

I cristalli osservati, provenienti da parecchie cristallizzazioni, mostrano costantemente la semplice cominazione sopra indicata, ma con sviluppo così variabile delle singole facce, che assai sevente si prenderebbero per monoclini e per identici a quelli del cloroplatinato di etil-metil-etil-solfina; tanto più che gli angoli di quest'ultimo non differiscono che di poco da quelli del sistema monometrico. Però l' esame ottico esclude assolutamente il sistema monoclino, poichè per quanti cristalli esaminassi nella luce polarizzata e nel senso normale a tutte le singole facce, non ne trovai mai alcuno che non fosse a semplice rifrazione.

Insisto sopra questo fatto perchè i resultati miei sono assolutamente opposti a quelli del Laird e confermano invece pienamente le osservazioni, quantunque poco esatte, come osserva il Laird, di Krüger, il quale non appare che avesse fatto misure cristallografiche. Non vi ha dubbio quindi che secondo i resultati da me osservati, esiste realmente oltre al cloroplatinato monoclino (di etilmetiletilsolfina) un altro monometrico (di dietilmetilsolfina).

Dopo ciò è chiaro che questo fatto modifica le conclusioni relative alla così detta morfotropia, che il Laird ha voluto dedurre dalle osservazioni fatte sopra la forma cristallina dei cloroplatinati di trimetilsolfina, dimetiletilsolfina e dietilmetilsolfina. Difatti si conosce omai con certezza la forma monometrica in tutti e tre questi composti, come d'altra parte risulta chiaramente anche dallo studio cristallografico che non esiste una sola solfina con un metile e due etili, bensì due, e il cloroplatinato dell'una è monometrico, dell'altra è monoclino.

È evidente da tutto quello che abbiamo esposto che esistono

Digitized by Google

due cloroplatinati isomeri aventi la composizione $2C_5H_{13}SCl.PtCl_4$; e poichè l' uno deriva dall' ioduro di dietilmetilsolfina e l' altro dall'ioduro di etilmetiletilsolfina, è pure assai certo che anche i due solfuri debbono essere isomeri. Però dalle osservazioni del prof. La Valle appare come sia facile scambiare i cristalli monometrici con i monoclini, se la misura esatta degli angoli e le proprietà ottiche non togliessero ogni dubbio in proposito. Notisi bene che non si può ammettere che il composto monometrico risulti da mescolanze di cloroplatinati di trimetilsolfina, dimetiletilsolfina e trietilsolfina, quelli che potrebbero formarsi nella reazione: ciò sarebbe poco probabile anche dal lato chimico giacchè si ottiene sempre lo stesso composto anche variando i modi di preparazione: ma è poi impossibile ove si rifletta che il cloroplatinato di trietilsolfina, che necessariamente dovrebbe entrare nella mescolanza, è monoclino (1). L'isomeria scoperta, ma non rigorosamente dimostrata da Krüger, esiste dunque realmente. Se si tratti di combinazioni molecolari e quindi la isomeria derivi dal fatto che molecole differenti si sono unite fra loro, o se invece si tratti di composti atomici e l'isomeria derivi, secondo quello che pensa anche Van't Hoff, dal fatto che le valenze dello zolfo non sono uguali, noi non potremmo dirlo in modo assoluto e aspettiamo di aver completati i nostri studî, specialmente quelli che riguardano le combinazioni dello zolfo bivalente e l' isomeria delle solfine con tre radicali alcoolici diversi. Ed essendo stabilita tale isomeria, cade naturalmente la prova in favore della tetravalenza dello zolfo che Klinger e Maassen avevano dedotto dal fatto, che essi credevano di avere stabilito, che si forma sempre l'ioduro di una stessa solfina sia unendosi il solfuro R_2S coll' ioduro $R'I$, sia unendosi il solfuro $RR'S$ coll'ioduro RS. Certamente è molto probabile che si tratti di combinazioni atomiche: il fatto che, sostituendo all'iodio degli ioduri solfinici un ossidrile si hanno basi fortemente alcaline le quali, secondo l' ipotesi delle combinazioni molecolari, altro non sarebbero che l' unione dei solfuri alcoolici con alcool (1), l' altro fatto che partendo da un determinato solfuro e ioduro organico con radicali alcoolici differenti si possono, in certe condizioni, ottenere dei composti solfinici in cui non entra che il radicale dell'ioduro alcoolico, certamente tutti questi e altri fatti

(1) F. Dehn, *Beitrag zur Kenntniss der Sulfinverbindungen*, Liebig's Annalen, supp. T. IV, pag. 91, anno 1886.

(1) Hortmann-Theoretische Chemie, pag. 307.

Digitized by Google

male si spiegherebbero coll'ipotesi delle combinazioni molecolari. Noi, orsono alcuni anni, avevamo cercato di risolvere sperimentalmente la questione determinando il peso molecolare dei composti solfinici per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni. Sperimentammo sull'ioduro di trietilsolfina in soluzione acquosa e trovammo un coefficiente di abbassamento così elevato (1,551—1,638), da dovere necessariamente concludere che in soluzione diluita la molecola doveva essere fortemente disgregata.

Ci riserviamo di continuare le ricerche di cui abbiamo tenuto parola nel corso di questa Memoria, giacchè è evidente che i sigg. Klinger e Maassen e noi lavoriamo in direzioni perfettamente opposte.

Sulla formazione dei due tetrabromuri di pirrolilene (1); nota di G. CIAMICIAN e G. MAGNANINI.

In una nota presentata alla R. Accademia dei Lincei nel novembre scorso (2), uno di noi fece vedere, che in seguito alle ricerche di Ciamician e Magnaghi e contrariamente alle asserzioni di Grimaux e Cloez, il pirrolilene (o eritrene), ottenuto dall' eritrite o dalla pirrolidina, dà, per trattamento con bromo, direttamente, molto probabilmente, due tetrabromuri isomeri diversi.

I sigg. Grimaux e Cloez avevano osservato che il tetrabromuro meno fusibile (118-119°) si trasforma per distillazione nell' altro isomero più fusibile (38-39°), scoperto da Ciamician e Magnaghi, e da questo fatto, male interpretando un lavoro di questi due chimici, credettero di poter conchiudere che il tetrabromuro fusibile a 39-40°, ottenuto da Ciamician e Magnaghi, provenisse dalla trasformazione dell'altro isomero per distillazione e non derivasse direttamente dall'idrocarburo.

Nella Nota accennata, uno di noi ebbe già occasione di dimostrare che questa interpretazione dipendeva principalmente dal non avere i due chimici francesi letta con sufficiente attenzione la nota di Ciamician e Magnaghi, e la quistione a risolversi venne

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Padova.
(2) Rendiconti III, 242.

Digitized by Google

posta nel seguente modo. Ciamician e Magnaghi fecero assorbire il pirrolilene, proveniente dalla pirrolidina e dall'eritrite dal bromo, e ne eliminarono l' eccesso riscaldando il prodotto a b. m. Il residuo semisolido venne trattato con etere petrolico, che, lasciando indisciolto il tretrabromuro di Henninger, fusibile a 118-119°, asporta un bromuro liquido, che, scacciato l'etere petrolico, in un caso (nel prodotto ottenuto dalla pirrolidina) si solidificò spontaneamente dopo molto tempo, e nell' altro (nel prodotto ottenuto dell'eritrite) venne purificato per distillazione frazionata a pressione ridotta. In entrambi i casi risultò lo stesso composto, un tetrabromuro isomero a quello di Henninger, fusibile a 38-39°. Restava perciò a decidere se il tetrabromuro di Henninger potesse trasformarsi nell' altro isomero per riscaldamento con bromo a 100°.

Noi abbiamo ripetuto, a questo scopo, le esperienze di Ciamician e Magnaghi evitando con cura ogni riscaldamento del miscuglio dei tetrabromuri. I prodotti di decomposizione dell' eritrite con acido formico vennero fatti assorbire, impiegando l' apparecchio già descritto dai due autori citati, dal bromo puro ed il prodotto ottenuto venne liberato dall'eccesso di bromo mediante una corrente d'aria e poi lasciandolo per qualche giorno in un essiccatore sulla calce. Per trattamento con etere petrolico si separò facilmente il tetrabromuro di Henninger e la soluzione petrolica lasciò indietro, per spontaneo svaporamento, un olio di intenso odore canforico, che si solidificò in un miscuglio di neve e sale.

Abbandonando il prodotto solidificato, per qualche tempo a sè stesso, in un ambiente freddo, si mantiene solido e non fonde più al calore della mano. Si potè perciò spremerlo fra carta, per liberarlo da una materia oleosa, che ne abbassa notevolmente il punto di fusione. La materia così ottenuta è bianchissima, e venne sciolta nell'etere petrolico per eliminare delle piccole quantità dell'altro tetrabromuro, che non è del tutto insolubile in questo solvente. Per lento svaporamento si ottennero cristalli tabulari che fondevano a 38-39°, (1), e che avevano tutte le proprietà del composto scoperto da Ciamician e Magnaghi.

Con ciò è provato che il pirrolilene dà direttamente col bromo due tetrabromuri isomeri. Vogliamo però fare osservare che le

(1) Ciamician e Magnaghi trovarono il punto di fusione 39-40°, Grimaux e Cloez 37°,5.

Digitized by Google

quantità relative, in cui si formano questi due corpi, possono variare e dipendono da cause che non abbiamo potuto determinare. Questo fatto può forse servire a spiegare in parte i risultati avuti da Grimaux e Cloez. — La quantità relativa del tetrabromuro più fusibile da noi ottenuto era minore di quella che ottennero Ciamician e Magnaghi.

Sebbene le esperienze or descritte non lascino alcun dubbio sulla formazione dei due tetrabromuri dal pirrolilene, pure ci è sembrato interessante di vedere se, operando in condizioni simili a quelle descritte da Ciamician e Magnaghi, fosse possibile la trasformazione del tetrabromuro meno fusibile in quello più fusibile. Prima di tutto ci siamo accertati, che il tetrabromuro di Henninger, non si trasforma nel suo isomero, per riscaldamento prolungato con bromo, in un tubo chiuso a 100°; ma poi abbiamo voluto vedere se distillando il detto tetrabromuro a pressione ridotta, come fecero Ciamician e Magnaghi per purificare il prodotto contenente il composto fusibile a 38-39°, avvenisse la trasformazione in proporzioni tali da giustificare la supposizione di Grimaux e Cloez.

Noi abbiamo distillato il tetrabromuro di Henninger ad una pressione di circa 6 centimetri; il composto bolle costantemente a 180-181°, ed il distillato, polverizzato e lavato con etere petrolico, non cede a quest'ultimo che piccolissime quantità del tetrabromuro fusibile a 38-39°. Ora Ciamician e Magnaghi, distillando la parte del loro prodotto greggio, *solubile nell'etere petrolico* (1), a pressione ridotta, ottenero quasi esclusivamente il nuovo tetrabromuro e solamente le *ultime* porzioni del distillato erano formate dal tetrabromuro di Henninger, che evidentemente, non essendo del tutto insolubile nell'etere petrolico, venne da questo sciolto assieme all'altro composto. Con ciò noi siamo lontani dal voler negare il fatto interessante scoperto da Grimaux e Cloez, che il tetrabromuro di Henninger si trasformi in parte per distillazione nel suo isomero, ma vogliamo soltanto mettere in rilievo il fatto non meno accertato che, essendo questa trasformazione funzione della temperatura, essa non avviene che in minima quantità se si fa la distillazione a pressione ridotta.

Le osservazioni di Grimaux e Cloez sul lavoro di Ciamician

(1) I sigg. Grimaux e Cloez dicono nella loro pregevole Memoria: « . . . . mais en voulant purifier *le tetrabromure d' érythréne* par distillation ils (Ciamician e Magnaghi) ont rencontré un corps fusibile à 39-40° . . . . » per cui potrebbe sembrare che si fosse trattato del tetrabromuro a 118-119°, ciò che è erroneo.

Digitized by Google

e Magnaghi, sono perciò prive di fondamento: prima di tutto perchè realmente il pirrolilene può dare col bromo direttamente due tetrabromuri diversi, isomeri, e poi perchè nelle condizioni in cui operarono Ciamician e Magnaghi, la trasformazione del tetrabromuro meno fusibile in quello più fusibile non poteva avvenire in modo da produrre il tetrabromuro che fonde a 38-39°, nella quantità ottenuta da questi chimici.

Per ultimo dobbiamo fare notare che il punto di fusione del tetrabromuro di Henninger, da noi esservato, è a 118-119°, come trovarono Ciamician e Magnaghi.

Avendo preparato, nel corso delle esperienze ora descritte, quantità notevoli del bromuro di Henninger abbiamo invitato il ch. sig. prof. Ruggero Panebianco a volere fare lo studio cristallografico, essendo stato già studiato da questo lato l'altro isomero dall'egregio ing. Giuseppe La Valle. — Il prof. R. Panebianco ebbe la gentilezza di comunicarci un sunto del suo lavoro, che verrà stampato per intero nella Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana da lui diretta.

Sistema cristallino: Monoclino

$$a:b:c = 2{,}63485:1:2{,}333815$$
$$\beta = 80°55'$$

Le misure istituite sopra un cristallino dettero:

001 : 100	= 80° 55′	
001 : 111	= 65 11	
001 : $\bar{1}$11	= 70 45	70°56′,5
00$\bar{1}$: 11$\bar{1}$	= 71 8	
100 : 111	= 67 24	
111 : $\bar{1}$11	= 39 28	
100 : 11$\bar{1}$	= 73 20	

Prendendo per angoli fondamentali: 001 : 100, 001 : 111, 100 : 111, si hanno dal calcolo le costanti anzidate ed i valori

001 : $\bar{1}$11	= 70° 46
111 : $\bar{1}$11	= 38 47
100 : 11$\bar{1}$	= 73 49

Sfaldatura perfetta: (100).

Piano degli assi ottici: parallelo a (010). — Una bisettrice dell'angolo degli assi ottici per la luce media è circa normale a

Digitized by Google

(001). — L'angolo degli assi ottici misurato nell'olio ed in una lamina parallela a (001) fu trovato di circa 99°.

Il prof. R. Panebianco ha fatto anche uno studio microscopico di questa sostanza, che crediamo utile riassumere qui brevemente, perchè può servire a riconoscerla anche in piccole quantità. — Svaporando lentamente su di un copri-oggetti alcune gocce della soluzione eterea si ottengono dei cristallini, per lo più poggianti con la base sul vetrino.

In essi si trova, per gli angoli piani:

$$[111:001]:[\bar{1}11:001] = 138^\circ\,40'\ (n = 10)\ \text{Lim.}\ 137^\circ\,50' - 139^\circ\,10'$$

$$\left.\begin{array}{l}[111:001]:[100:001]\\ [\bar{1}11:001]:[100:001]\end{array}\right\} = 110^\circ\,30'\ (n = 2)\ \text{Lim.}\ 109^\circ\,45 - 111^\circ\,40$$

Combinando i due valori, si ha per l'angolo piano della base

$$[1\bar{1}1 : 001] : [111 : 001] = 41^\circ\,9'$$

da cui risulta $a : b = 2{,}664\ldots,$

che è poco diverso dallo stesso rapporto ottenuto nei cristalli macroscopici, viceversa in questi ultimi si ha dal calcolo:

$$[1\bar{1}1 : 001] : [111 : 001] = 41^\circ\,34'.$$

Nel porre termine a questa comunicazione non possiamo omettere alcune osservazioni sulle cause che possono determinare l' isomeria dei due tetrabromuri di pirrolilene. L'uno di noi fece osservare, nella nota già citata, che non è improbabile che l'isomeria in questione corrisponda a quella degli acidi racemico e tartrico inattivo; ora Otto e Rössing (1) e Hjelt (2) hanno pubblicato recentemente alcuni interessantissimi fatti sugli acidi dimetilsuccinici e dietilsuccinici simmetrici, i quali fatti presentano una certa analogia col comportamento dei due bromuri di pirrolilene. Anche presso i due acidi dimetilsuccinici ed i due acidi dietilsuccinici simmetrici, si osserva che l' isomero, che ha il punto di fusione più elevato, si trasforma per distillazione in quello, che fonde a più bassa temperatura. — Il problema dell'isomeria dei due tetra-

(1) Berl. Ber. XX, 2736.
(2) Ibid. XX, 3078.

Digitized by Google

bromuri di pirrolilene si potrà risolvere trasformando le due sostanze negli alcooli corrispondenti; noi abbiamo già fatto coll'acetato argentico alcune esperienze in proposito, che crediamo conveniente di non pubblicare, avendo i sigg. Grimaux e Cloez annunciato interessanti ricerche su questo argomento.

Crediamo in fine utile rammentare ancora una volta, che anche l' isomeria dei due tetrabromuri di piperilene (1), osservata da uno di noi, sarà probabilmente da interpretarsi in modo analogo.

Padova, Istituto Chimico. 1. marzo, 1888.

Sulla formazione dell'amido nei granuli di clorofilla:

ricerche del Dr. G. BELLUCCI.

Nel 1886 intrapresi alcune ricerche preliminari sulla formazione dell'amido nei granuli di clorofilla, e, pubblicandone i risultati (2); promisi che avrei proseguito le ricerche stesse nel 1887. Mi occupai di fatti nell'anno decorso di una serie numerosa di indagini fatte in condizioni differentissime e sopra piante diverse, allo scopo di chiarire maggiormente l'intricato fenomeno e di contribuire a raccogliere il materiale necessario per la risoluzione del problema medesimo. Fui aiutato in queste ricerche con molta premura ed intelligenza dal mio assistente Marchetti e da Americo Andreocci, studente di chimica nell'Università di Ginevra.

Occupato attualmente nella discussione delle numerose indagini istituite, ho creduto opportuno pubblicare intanto i risultati di quelle ricerche, che mi sembrano offrire maggiore interesse delle altre, riserbandomi poi di pubblicare l'insieme di tutti i risultati ottenuti.

(1) Vedi, Magnanini: Rendiconti della R. Acc. dei Lincei [4], II, 13.

(2) *Annali dell'Università di Perugia* anno 1885-86, vol. I, pag. 146.—*Annali di chimica e di farmacologia*, Milano, Rechiedei, 1887, vol. V, pag. 217.

Digitized by Google

Formazione dell'amido in atmosfere umide di alcuni gas puri o di alcuni miscugli gasosi.

Il processo seguito in queste ricerche consisteva nell'adoperare un largo manicotto di vetro, lungo 60 centimetri, in cui racchiudeva un tralcio di vite, senza distaccarlo dalla pianta, facendo in modo che la porzione estrema ed inferiore del tralcio rimanessero fuori del manicotto stesso. Accomodato il tralcio, introduceva una corrente del gas, finchè fosse completamente sostituita l'aria del manicotto; chiudeva poi, mercè rubinetto di cristallo, i tubi di introduzione e di uscita del gas, e lasciava esposto al sole l'intiero apparecchio. Prima di chiudere il tralcio entro il manicotto, tagliava metà di tre foglie, recidendole lungo la nervatura centrale, per istabilire se contenevano amido, e, nel caso positivo, in quale proporzione, servendomi poi dei risultati come controllo per le ricerche ulteriori. Le tre foglie appartenevano una all'estremità superiore del tralcio, una alla parte centrale, una alla parte inferiore. Le tre mezze foglie rimaste attaccate al tralcio per mezzo del loro picciuolo si trovavano perciò durante il periodo dell'esperienza, in condizioni differenti; la prima e la terza all'aria libera, la seconda entro il manicotto con gas determinato. Le esperienze furono istituite nel mese di luglio 1887, durante o dopo giornate limpide o serene, con sole sempre scoperto; l'apparecchio veniva mantenuto per la durata di due periodi; nel periodo diurno era esposto in guisa da permettere di essere montato al mattino, circa le 7 antimeridiane, prima che il sole avesse colpito coi suoi raggi la vite, cui apparteneva il tralcio; nel periodo notturno veniva montato dopo la calata del sole, e tolto al mattino circa le ore 7, prima che il sole avesse colpito la piante.

Risultati ottenuti nel periodo diurno. — Le foglie di vite, a zero di amido, collocate in un ambiente con atmosfera umida di azoto, d'idrogeno, non formarono per azione della luce diretta solare proporzioni di amido sensibili *con la reazione* detta dal Sachs *allo iodo* (1). Nelle medesime condizioni le foglie dello

(1) Siffatta reazione consiste nel far bollire per circa dieci minuti nell'acqua, cui furono aggiunte alcune goccie di soluzione concentrata di idrato potassico, le foglie intere o le loro parti. Tolte da questo primo bagno, le foglie vengono immerse nell'alcool assoluto, riscaldato a bagno maria. In questa condizione le foglie assumono generalmente, se non

Digitized by Google

stesso tralcio di vite tenute nell'aria normale, formarono proporzioni sensibilissime di amido.

Le foglie di vite, a zero d'amido collocate poi in atmosfere di ossigeno e di anidride carbonica, formarono proporzioni lievissime di amido, sensibili però alla reazione suddetta, mentre le foglie dello stesso tralcio tenute all' aria libera ne formarono contemporaneamente notevolissime proporzioni.

Volendo interpretare la formazione di codeste tenui quantità di amido, può credersi che conseguissero dalla funzione clorofillica effettuata, nel caso dell' ossigeno, su quelle tenui proporzioni di CO_2 prodotte dalla respirazione, maggiormente eccitata dal gas ossigeno puro; nel caso dell' anidride carbonica, derivanti dalla funzione clorofillica, che dev'essersi verificata nel cominciamento dell'esperienza, quando ancora le foglie contenevano ossigeno assorbito dall'aria libera.

Risultati ottenuti nel periodo notturno. — Le foglie di vite ricchissime di amido, formatosi dopo parecchie ore di azione solare, non lo perdono sensibilmente dopo una notte, se tenute in un'atmosfera di CO_2, di H, di Az., mentre le foglie dello stesso tralcio, lasciate all'aria libera, si ritrovano al mattino a zero di amido.

Le foglie di un tralcio di vite ricchissime di amido formatosi nelle condizioni di sopra indicate, chiuse in un ambiente con ossigeno puro, lo perdono durante la notte completamente, riducendosi a zero, come quelle tenute all'aria libera ed attaccate al tralcio medesimo. Alcune esperienze mi fecero conoscere ancora che la trasformazione dell' amido in un' atmosfera di ossigeno è notevolmente più rapida di quella che succede nell' atmosfera ordinaria.

Esperienze fatte con miscugli gasosi.

Furono adoperati alcuni miscugli gasosi che si diressero poi

sono troppo vecchie, una tinta bianco-sporca, come quella della carta pecora. Si tuffano allora in una soluzione alcoolica di iodio; se la foglia contiene amido, annerisce, prendendo una tinta che può variare dal nerastro fino al nero metallico splendente, a seconda delle proporzioni dell'amido in essa contenute. Ove l'amido non si trovi nella foglia, questa persiste nel suo colore giallastro. Per ottenere con maggior sicurezza un risultato positivo, è bene lasciare immerse le foglie nella soluzione alcoolica di iodo, per un intervallo di tempo di dodici ore almeno.

Digitized by Google

entro il manicotto di cristallo fino a completa sostituzione dell'aria che vi era contenuta.

I miscugli avevano la proporzione centesimale seguente:

1°	CO_2 cc. 20	2°	CO_2 cc. 18	3°	CO_2 cc. 13,4
	O » 50		O » 82		O » 86,6
	Az » 30		—		—

Le indagini furono fatte soltanto nel periodo diurno; la proporzione dell'amido formatasi in tutti tre i casi fu incomparabilmente maggiore di quella che si verificò nelle foglie dei medesimi tralci esposte all'aria libera.

Determinazione del glucosio e dell'amido esistente nelle foglie di vite, tenute o prese in condizioni differenti.

Per potere seguire con più sicurezza di risultato la trasformazione dell'amido in prodotti solubili e specialmente in glucosio, istituii questa seconda serie di ricerche, abbandonando il procedimento qualitativo di Sachs *della reazione allo iodo*: per sostituirvi una diretta determinazione in peso, mercè procedimenti rigorosi di analisi. Dalle foglie di vite veniva estratto accuratamente il succo con mezzi meccanici, e ad evitare che durante questa azione, parte dell'amido si trasformasse ulteriormente in glucosio, le foglie o le loro parti, appena recise, venivan collocate in recipiente chiuso, per uccidere la clorofilla mercè i vapori del cloroformio e dell'etere. Il succo, tratto dalle foglie, era poi adoperato per la determinazione del glucosio che conteneva, col liquido di Fehling, mentre il residuo insolubile veniva trattato a caldo con acqua acidulata da acido solforico, per trasformare l'amido in glucosio e determinarlo sotto questa forma (1). È inutile dire che le operazioni di lavatura e di defecamento con acetato basico di piombo e carbonato di sodio furono accuratamente eseguite, procedendo in tutti i saggi analitici con la medesima uniformità.

La sera del 14 agosto, dopo calato il sole, furono recisi tre tralci da una stessa vita; ciascuna delle foglie che essi contenevano fu divisa per metà, sezionandola lungo l'asse mediano. Le mezze foglie recise da ogni tralcio furono adoperate per consta-

(1) Fu seguito con molto vantaggio il procedimento indicato da Grandeau nel suo *Traité d'analyse des matières agricoles.* — Paris, Berger Levrault, pag. 356.

Digitized by Google

tare la proporzione del glucosio e dell'amido che contenevano; i tralci con le altre mezze foglie rimaste ad essi attaccate, furono collocati nel medesimo ambiente, l'uno all'aria libera, l'altro immerso per l'estremità inferiore in un recipiente con acqua, il terzo chiuso entro un recipiente con etere per uccidere la clorofilla e per impedire l'ulteriore trasformazione dell'amido. Dodici ore dopo, nel mattino del 15 agosto, le mezze foglie, rimaste attaccate ai tralci, furono sottoposte allo stesso trattamento usato per le corrispondenti mezze foglie nella sera innanzi. I risultati di questa prima serie di ricerche sono contenuti nel seguente quadro:

Quadro 1°.

		DATA					
		14 agosto 1877, sera			15 agosto 1887, mattina		
Esposizione dei tralci . .		Aria	Acqua	Etere	Aria	Acqua	Etere
Numero delle foglie . . .		11	8	7	11	8	7
Peso della metà delle foglie .		77,6	11,48	5,77	(a)	»	»
Glucosio	trovato . . .	0,515	0,230	0,135	0,657	0,365	0,156
	calcolato % . .	2,98	1,94	2,34	3,73	3,09	2,70
Amido .	trovato. . . .	0,106	0,222	0,162	0,069	0,116	0,108
	calcolato % . .	0,607	1,877	2,811	0,396	1,014	2,529

(a) Il peso non si è ripetuto, ritenendolo approssimativamente eguale a quello della metà delle foglie recise nella serie innanzi.

Lo stesso procedimento analitico fu poi seguito per istabilire la quantità del glucosio e dell'amido esistente nelle foglie di un tralcio di vite, senza distaccarlo dal tronco. La sera del 23 agosto, dopo il tramonto del sole, furono recise a metà longitudinalmente 23 foglie esistenti in codesto tralcio, lasciando attaccate le metà corrispondenti per l' intiera notte e togliendole poi l' indomani mattina. Il peso delle 23 foglie era di gr. 8,657. Le proporzioni del glucosio e dell'amido trovate e calcolate, risultano dal seguente

Digitized by Google

Quadro 2°.

	Glucosio		Amido	
	trovato	calcolato per %	trovato	calcolato per %
Foglie recise la sera del 23 . .	0,298	3,44	0,054	0,626
Id. del mattino del 24. .	0,215	2,48	0,022	0,250

La stessa esperienza fu ripetuta in condizioni assolutamente consimili nella sera del 24 agosto. Il tralcio aveva 13 foglie, ed il peso complessivo della metà di esse era di gr. 9,27. I risultati ottenuti sono disposti nel seguente

Quadro 3°.

	Glucosio		Amido	
	trovato	calcolato per %	trovato	calcolato per %
Foglie recise la sera del 24 .	0,377	4,17	0,039	0,426
Id. nel mattino del 25 .	0,371	4,11	0,014	0,157

Volli anche determinare l'aumento prodotto nella proporzione del glucosio e dell'amido, quando un tralcio fosse tenuto entro il manicotto di cristallo riempiuto di un miscuglio artificiale di ossigeno e di anidride carbonica, nella proporzione di 80 % del primo, di 20 % della seconda. L'esperienza fu fatta il 27 agosto nelle condizioni medesime di sopra indicate. Il tralcio aveva soltanto quattro foglie, e tutto intiero fu collocato entro il manicotto, dopo avere, per controllo, reciso longitudinalmente le foglie, il peso della metà delle quali fu trovato di gr. 5. Le proporzioni del glucosio e dell'amido risultano dal seguente quadro:

Digitized by Google

Quadro 4°.

	Glucosio		Amido	
	trovato	calcolato per %	trovato	calcolato per %
Foglie recise nel mattino del 27.	0,130	2,60	0,018	0,362
Id. nella sera del 27 . .	0,299	5,98	0,207	4,14

Dalle riferite esperienze possono trarsi le seguenti conclusioni:

1. Durante il periodo diurno e per azione della luce solare aumenta nelle foglie la proporzione del glucosio e quella dell'amido; questo aumento, nel caso delle foglie tenute in un'atmosfera artificiale di O e di CO_2 è considerevolissimo. L' aumento della proporzione dell' amido era già stato indicato da Schlösing, il quale fu il primo a riconoscere questo fatto, notando di aver segnalato in alcuni casi, che l' aumento si elevava fino al 20 % del peso delle foglie (1). Relativamente all' aumento contemporaneo della proporzione del glucosio, quantunque si potesse indirettamente prevedere, pure non l' ho veduto notato da altri, nè ho veduto segnalati risultamenti di determinazioni analitiche. Quelli da me ottenuti, mi sembrano, pertanto, di notevole interesse dal punto di vista della fisiologia vegetale e da quello delle trasformazioni possibili dei glucosidi in glucosio, e viceversa.

2. Per opera della luce solare e conseguente dalla funzione clorofillica, aumenta durante il giorno, non solo la proporzione dell'amido, ma anche quella del glucosio; anzi la proporzione accresciuta di quest' ultimo supera quella pure aumentata dell' amido. Durante il periodo notturno la quantità dell' amido diminuisce notevolmente e si riduce anche a zero, mentre quella del glucosio persiste apparentemente inalterata in una proporzione molto sensibile.

Molto probabilmente però questo fatto deve dipendere dac-

(1) Vedi: Grandeau, *Traité d'analyse des matières agricoles.* — Paris, Berger Levrault, 1883, p. 356.

Digitized by Google

chè durante la notte la quantità dell' amido che si converte in glucosio, compensa la perdita da questo subìta, sia per il fenomeno della respirazione, sia per la formazione di principii immediati necessari per la vita e per l' accrescimento del vegetale. Questa conclusione è dimostrata dai risultati raccolti nei quadri 2° e 3°.

3. In tralci distaccati dalla pianta e tenuti in condizioni differenti, i risultamenti che si ottengono, sono dissimili da quelli che si hanno sperimentando su tralci viventi di vita normale ed attaccati alla pianta. Esaminando difatti le cifre contenute nel quadro 1°. risulta, che la proporzione del glucosio aumenta durante la notte, mentre quella dell' amido diminuisce, e questo tanto nei tralci tenuti all'aria (colonne 1ª e 4ª), quanto in quelli immersi con la loro estremità inferiore nell'acqua (colonne 2ª e 5ª). E ciò rimane spiegato ove si rifletta, che il prodotto solubile derivante dalla trasformazione dell'amido, non può, in un tralcio distaccato da una pianta, essere allontanato dal tralcio medesimo, perchè la circolazione dei succhi trovasi interrotta, ed il glucosio rimane immagazzinato nelle foglie ove si produsse. In un tralcio invece attaccato alla pianta, il prodotto solubile che si forma nelle singole foglie, viene di mano in mano allontanato, ed alla fine risulta una diminuzione manifesta delle sue proporzioni.

Facendo il rapporto tra le quantità dell' amido diminuite e quelle del glucosio aumentate, si trova una differenza relativa al glucosio, il quale risulta in minor quantità di quello che la proporzione dell' amido modificato avrebbe dovuto importare. Questa differenza può attribuirsi a quella proporzione di glucosio distrutta per opera della respirazione; e siccome nel caso del tralcio tenuto immerso nell'acqua, la differenza è molto più sensibile di quello che nel tralcio tenuto a contatto dell'aria, così la differenza stessa, nel caso dell'acqua, può attribuirsi oltre che alla funzione respiratoria più energica, perchè più prossima alle condizioni normali, anche al fatto che una porzione del glucosio viene per diffusione a trovarsi nell'acqua in cui sta immerso il tralcio, ed allontanato così dalle foglie. Il tralcio di vite posto in un recipiente con etere, rimane ucciso rapidamente dall'azione di questo. Le proporzioni quindi del glucosio e dell' amido non subiscono differenze apprezzabili, e quelle leggerissime, risultanti dai valori segnati nelle colonne 3ª e 6ª del quadro 1°, debbonsi attribuire o a tenue diversità nel peso delle parti delle foglie, o ad errori scusabili di determinazione.

Digitized by Google

4. I risultamenti ottenuti da esperienze fatte in condizioni differenti, e riferiti nei quadri di sopra esposti, ci addimostrano come sia assolutamente indispensabile, per risolvere la questione, di istituire le indagini sulle piante viventi e tenute in condizioni normali, e non sulle parti recise da esse, a meno che non si tratti, in quest'ultimo caso, di fare esperienze comparative o di controllo. I risultati che si ottengono sono così dissimili, nella loro finale espressione, che le conclusioni derivate da una serie di ricerche fatte su parti di piante recise, non sono punto attribuibili a piante mantenute nella loro condizione normale.

Queste sono le conclusioni principali che possono trarsi dalla seconda serie di ricerche esposte in questa nota. Continuerò le esperienze nel corrente anno 1888, estendendole ad altre piante, e darò conto a suo tempo dei risultati che sarò per ottenere.

Perugia, Laboratorio chimico-agrario, febbraio 1888.

Azione dello zolfo sull'aldeide paraisobutirrica;

di G. A. BARBAGLIA (1).

In una precedente nota « Sull' aldeide isobutirrica mono- e trimolecolare: *Gazzetta Chimica italiana* XVI, (1886), 430 », annunziai il fatto che, mentre l' aldeide isobutirrica (10 p.) scaldata collo zolfo (25 p.) in tubi chiusi verso i 150° e per 8 ore di seguito, facilmente reagisce trasformandosi in un liquido di colore rosso-giacinto se visto in istrati sottili, e nel quale contiensi aldeide solforata; la paraldeide corrispondente, trattata nell'istesso modo e nelle identiche condizioni, invece non reagisce punto, o, tutt'al più, se viene scaldata per 30 e più ore all' istessa temperatura, ottiensi col raffreddamento ancora e sempre una massa cristallina di paraldeide, la quale non è più di bianchezza nivea, sibbene di colore giallo pagliarino. Quanto allo zolfo si capice che, rimasto incombinato, debba trovarsi, come in fatti si trova, nella quasi sua totalità, in fondo al tubo di vetro, in un sol pezzo e di forma cilindrica.

(1) Estratto dagli atti della *Società Toscana di Scienze Naturali.*

Digitized by Google

Da codesta reazione, o diverso modo di comportarsi delle due aldeidi rispetto allo zolfo, traemmo la conclusione, avere la para-isoaldeide grande stabilità, (che per noi significa grande indifferenza chimica) essere la medesima aldeide in uno stato di equilibrio molecolare incomparabilmente più stabile dell'isoaldeide semplice.

Scopo precipuo di questo lavoro fu appunto quello di determinare fino a qual punto tale stato d' indifferenza chimica si verifica. Gli è perciò che scaldai in tubi chiusi e zolfo e paraldeide nelle istesse proporzioni ma a temperatura superiore ai 150°: dapprima a 160°, senza ottenere risultato gran fatto differente da quello già descritto nella precedente esperienza , e poscia verso i 180°. A questa ultima temperatura la reazione avvenne si , ma incompletamente e lo si desume dal fatto che, mentre da un lato lo zolfo era un tal poco diminuito , la paraldeide dell' altro erasi trasformata in un liquido di colore rosso , liquido il quale, raffreddato con una mescolanza di ghiaccio e sale, si solidificò in gran parte in massa cristallina di colore giallo-rossiccio. Per ottenere la completa scomparsa dello zolfo a 180° si dovette scaldare il tubo per 12 giorni di seguito, cioè a dire per 100 e più ore. Dopo questo tempo la paraldeide erasi trasformata in un liquido bruno , se visto in massa, e di colore rosso-giacinto, se in istrati sottili. E poichè raffreddato il detto liquido colla solita mescolanza di ghiaccio e sale conservavasi inalterata, reputando la reazione ultimata, si aperse il tubo, col mezzo di una lampada, alla punta affilata, da cui uscì in gran copia un gas fetentissimo, di odore misto di solfido idrico ed essenza di cipolla e capace di annerire prontamente la cartolina reattiva di acetato di piombo. Il liquido presentava reazione decisamente acida, e col riposo si divise in due strati, dei quali solo il superiore era pressochè scolorito ed il cui volume computavasi 20 e più volte minore dell'inferiore.

I due liquidi assieme distillati, mentre emisero colossali quantità di gas (tanto che non si potè che a stento e con grande molestia degli organi della respirazione presenziare l'operazione) verso i 70° incominciarono a dare vapori , i quali a 170° cessarono del tutto, lasciando nel palloncino come una massa nerastra, al calore fusibile e rigonfiabile, ma non più distillabile senza decomposizione, messa la quale, a completo raffreddamento, si solidificò, assumendo aspetto di carbone porosissimo.

Il liquido raccolto venne sottoposto per cinque volte di seguito alla distillazione frazionata raccogliendone:

1. Dai 70 a 90° un liquido neutro, affatto incoloro, fetentis-

Digitized by Google

simo, di odore cioè richiamante un misto di solfido idrico, cipolla e assafetida.

2. Dai 90 ai 140° un liquido giallognolo avente i caratteri organolettici simili a quelli del liquido precedente.

3. Dai 140 ai 160° un liquido di colore giallo più intenso del precedente, di odore misto di composto solforato ed acido isobutirrico, di reazione fortemente acida e capace di reagire anche alla temperatura ordinaria sul cloruro di calcio per modo da sprigionarne acido cloridrico. Il 2° ed il 3° liquido presentaronsi, computati a volume, in quantità quattro volte all' incirca maggiore del primo liquido; al di sopra dei 160° la quantità di liquido raccolto fu tanto piccola da doverla riguardare come prodotto accidentale della reazione; per conseguenza venne trascurata.

Si sottopossero all'analisi elementare; il liquido raccolto dai 70° ai 73° e quello raccolto dai 150 ai 155° e s'ottennero numeri che approssimativamente condussero, nel primo caso, all'aldeide solfoisobutirrica e nel secondo, all'acido isobutirrico.

Ora se noi consideriamo che risultati molto simili a questi si ottennero coll'aldeide isobutirrica monomolecolare e se consideriamo eziandio che la polimolecolare già a 140° dissociasi, saremmo condotti a concludere:

1. Che *l'aldeide paraisobutirrica* per se stessa è *assolutamente incapace di reagire collo zolfo.*

2. Che per reagire deve prima trasformarsi chimicamente, in altre parole, dissociarsi in 3 molecole di aldeide monomolecolare.

3. In fine che il modo di reagire di codest' ultima aldeide è identico a quello già descritto per l' aldeide valerica (Azione dello zolfo sull'aldeide valerica. *Gazzetta Chimica italiana* XI, (1881), p. 95. Ueber den sulfovaleraldehyd, Berichte d. D. Ch. G. XIII, (1880), 1574) vale a dire, essa trasformasi: parte in aldeide solfoisobutirrica e parte in acido isobutirrico in conformità della equazione:

$$4\ CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COH\end{cases} + S_2 = 2CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\SHS\end{cases} + 2\ CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH.\end{cases}$$

Nè basta! Se noi consideriamo la colossale quantità di gas solfido idrico sviluppatosi dalla massa liquida e consideriamo eziandio esser poca la quantità di aldeide solfoisobutirrica che ci fu dato di raccogliere e molta invece quella del liquido raccolto dai 120° ai 130°, saremmo tratti ad ammettere che lo zolfo in eccesso abbia

Digitized by Google

reagito sull'aldeide solfoisobutirrica per trasformarla in composto polisolforato. Nel qualcaso però non sarebbe possibile che l'aldeide disolforata come rilevasi dalla equazione:

$$\begin{matrix} CH \\ CH \\ CHS \end{matrix} + S_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CHS \end{matrix} > S + H_2S.$$

e la dovremmo trovare nel liquido distillato dai 120° ai 130°, che intendiamo di studiare maggiormente; e se i risultati corrisponderanno alle nostre previsioni, ci recheremo a dovere di farne soggetto di nuova comunicazione.

Azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido colalico;

di R. CAMPANI.

Per consiglio del sig. prof. Ginnangiolo Barbaglia intrapresi lo studio dell' acido colalico (acido colico) allo scopo di conoscere la sua costituzione.

Incominciai a preparare una certa quantità di detto acido allo stato di purezza facendo uso della bile di bove, bollendola con acido cloridrico diluito per 24 ore e seguendo per il resto il procedimento ordinariamente in uso.

Feci reagire su 5 gr. d' acido colalico bianchissimo seccato e ridotto in polvere finissima 12 gr. di ossicloruro di fosforo vesansandolo a goccia a goccia e mescolando a quando a quando. La reazione fu vivissima da principio e andò grado grado declinando. Il prodotto di essa si presentò come massa rigonfiata di colore biancastro. Previo trattamento con acqua distillata a 100°, facendo uso di b. m., venne raccolto sopra di un filtro e ripetutamente lavato, quindi seccato spontaneamente all' aria. In seguito a tale trattamento, come residuo, rimase una polvere giallo-verdastra, pochissimo solubile nell'alcool e solubilissima per lo contrario nell'etere.

A scopo di ottenere un prodotto puro per l'analisi elemetare, venne a più riprese lavata con alcool a 90° bollente, quindi sciolto nell'etere. Il soluto etereo, evaporato spontaneamente all'aria fino

Digitized by Google

a secchezza, lasciò un residuo di colore bruno amorfo, di aspetto vetroso, che polverizzato in mortaio d' agata, si ridusse di colore giallo. Essiccato fino a peso costante sotto campana di vetro contenente acido solforico e analizzato fornì i seguenti resultati.

$$C = 76,62 \text{ e } H = 9,80.$$

Ora questi numeri sono prossimi a quelli della *dislisina* = $C_{24}H_{36}O_3$ la cui composizione centesimale è la seguente:

C =	77,40
H =	9,72
O =	12,88
	100,00.

Come ognuno sa la dislisina venne fin qui ottenuto da *Teyer*, *Schlosser* (Liebig's Annalen der chemie und Pharmacie 50, 241) e da *Strecker* (Liebig's Annalen ecc. 67, 27) facendo bollire lungamente l'acido colalico con gli acidi minerali diluiti; e da *Hoppe Seyler* (Jahresbericht der chemie 1863,653) scaldando a 290° l'acido colalico e trattando la massa fusa con soluzione asquosa di soda caustica e poscia lavandola dapprima con alcool e dopo con acqua.

Che realmente sia dislisina il prodotto da me ottenuto lo si desume non solo dalla sua insolubilità nell'acqua e nell'alcool freddo, e dalla sua grande solubilità nell'etere per modo da averla riprecipitata dal soluto etereo per aggiunta di alcool, ma ben anche dalla sua insolubilità in una soluzione acquosa di alcali caustico e perchè infine fatta bollire lungamente con una soluzione alcoolica di idrossido di potassio, si riconverte in acido colalico, che ottiensi allo stato di libertà versando nella soluzione di colalato potassico acido cloridrico.

La reazione che forma soggetto di questa breve comunicazione condurrebbe quindi a riguardare la dislisina come l'anidride dell'acido colalico. Che veramente sia l'anidride di codesto acido spero varranno a dimostrarlo meglio altre esperienze che, coll'anidride fosforica e coi corpi riducenti, intendo di istituire presto e le quali se, condurranno a risultati favorevoli, ne farò soggetto di nuova pubblicazione.

Digitized by Google

Intorno all'azione dello zolfo sull'aldeide benzoica;

di A. GAZZARRINI.

Scopo precipuo di queste ricerche si fu di vedere se, la reazione del prof. Barbaglia dello zolfo sulle aldeidi, dimostrata da lui di indole generale per quelle della serie grassa e differenziale fra le medesime aldeidi e gli acetoni, (*Nuovo carattere chimico differenziale fra i chetoni e le aldeidi; processi verbali della Società toscana di Scienze naturali; adunanza del dì* 15 *novembre* 1885) si verifica anche per le aldeidi della serie aromatica.

Trattai l' aldeide benzoica da me preparata allo stato di chimica purezza distillando una mescolanza di benzoato e formiato di di calcio, trattando poscia il distillato con bisolfito alcalino, i cristalli conseguitine lavando ripetutamente con etere, quindi decomponendoli con carbonato di sodio ed essiccando il distillato sul cloruro di calcio. Ne scaldai in tubi chiusi 25 gr. con 12 gr. di zolfo, dapprima a 160° e per otto ore di seguito senz'ottenere reazione sensibile; dopo altre otto ore di riscaldamento a 180° lo zolfo era diminuito di volume, imbrunito era il liquido, ove si scorgevano in pari tempo cristalli decisamente di acido benzoico. Reputando la reazione ancora ben lungi dall' essere completa, si scaldò il tubo a 190° e per 15 ore; il liquido contenutovi, a completo raffreddamento, viddesi trasformato in massa solida commista a poche gocce di liquido rosso-bruno, massa nella quale distinguevansi due forme cristalline diverse di aghi prismatici setacei lunghissimi l' una, e di foglioline micacee l'altra.

Aprendo il tubo per la punta affilata di esso uscì molto gas di odore di composto solforato e di solfido idrico riconoscibile e all'odore ed alla cartolina reattiva di aceteto di piombo, cui annerì prontissimamente, commisto a quello di aldeide benzoica. Per separare codesto corpo, trattai il contenuto del tubo con etere il quale sciolse la mescolanza organica lasciando indietro il poco solfo rimasto superstite alla reazione; la soluzione eterea trattai con bisolfito alcalino, il quale vi ingenerò un tenue precipitato cristallino, poscia, previa filtrazione ed essiccazione sul cloruro di calcio, distillai per averne l'etere quindi evaporai a secchezza raccogliendone un residuo di colore giallognolo cupo risultante dalla mescolanza

Digitized by Google

di composto solforato e di acido benzoico. Per separare l'uno dall'altro ricorsi alla salificazione col carbonato di sodio e colla barite ma non ne ebbi che benzoato e solfuro di sodio nel primo caso; nel secondo, invece, i corrispondenti sali di bario. Tentai la separazione colla distillazione frazionata ma fu peggio, inquantochè non ne ottenni che acido benzoico con isviluppo di colossali quantità di solfido idrico. Per raggiungere la separazione dei due corpi molte altre vie mi si offrirebbero, le quali avrei esplorato se non fossi stato chiamato a Roma all'ufficio chimico municipale per attendere ad alcune analisi di chimica applicata all'igiene. Ne potendo tanto presto esplorarle, mi decisi di pubblicare i pochi risultati fin qui ottenuti, i quali, comecchè molto incompleti, pur tuttavia sono sufficienti per ammettere:

1. Che la reazione dello zolfo coll'aldeide benzoica avviene ma con difficoltà, senza confronto, maggiore che colle aldeidi della serie grassa.

Che in codesta reazione, insieme all' acido benzoico, formasi un composto solforato solido, cristallizzato in lunghi aghi setacei solubilissimo nell'etere, il quale colla massima facilità e all' aria ed in contatto di acqua, principalmente a caldo, trasformasi in acido benzoico.

Sopra un acido solfoisovalerianico;

nota di GIOVANNI DE VARDA.

Per ottenere l' acido solfoisovalerianico partii dall' acido clorosolfonico e dall'acido isovalerianico, seguendo il processo d' Hemillian (1).

Misi in una storta prima 100 p. d'acido isovalerianico e poi 100 p. d'acido clorosolfonico, un po' meno cioè di quanto sarebbe stato necessario (114.47 p.) a far entrare in azione tutto il primo acido. La reazione s'effettuò con forte sviluppo di calore e leggiero abbrunimento; dopo terminata la reazione spontanea, credetti bene porre il tutto in un bagno ad olio, che portai a 100°, e tenni

(1) L. Ann. 176, 1.

Digitized by Google

qualche tempo a questa temperatura, ch'elevai poi a poco a poco fino a 150° temperatura assai vicina al punto d' ebollizione dell'acido clorosolfonico (153°), limite che non si dovea raggiungere e meno poi oltrepassare. La sostanza non tardò ad assumere un colore molto scuro, fino a che verso la fine dell' operazione non ebbi che una massa densa e nera in causa d' una parziale carbonizzazione dell'acido organico. Aggiunta poi dell'acqua al residuo rimasto nella storta, sottomisi il tutto alla distillazione a bagno ad olio, replicando l' addizione di nuove porzioni d' acqua fino a scomparsa dell'acido cloridrico ed isovalerianico nel distillato.

Al liquido denso rimastomi aggiunsi del carbonato di piombo, riscaldai a lungo ed addizionato il tutto con acqua lo portai all'ebollizione; filtrai a caldo e replicai sul residuo i trattamenti con acqua, onde estrarre tutto il sale del nuovo acido, che è poco solubile.

Il liquido giallo chiaro ottenuto venne liberato dal piombo con idrogeno solforato, ed il filtrato trattato una seconda volta nel modo descritto, per eliminare la materia colorante, che precipita assieme al solfuro di piombo.

La soluzione acida, debolmente colorata in giallo, ottenuta in questo modo, venne impiegata per ottenere l' acido libero e per preparare i sali di piombo e di bario.

Acido solfoisovalerianico ($C_5H_{10}SO_5$).

Svaporando nel vuoto sull'acido solforico la soluzione acquosa dell'acido libero ottenuta dal sale piombico, ebbi un liquido denso, che dopo qualche tempo si solidifica formando una massa cristallina deliquescente.

Svaporando invece a b. m. avviene una parziale decomposizione, per cui il liquido diventa bruno ed emette un odore che ricorda quello dell'acido isovalerianico.

L' acido solfoisovalerianico riscaldato su lamina di platino si scompone lasciando indietro un residuo carbonioso.

Solfoisovalerianato di piombo ($C_5H_8PbSO_5+2H_2O$).

Svaporando a b. m. la soluzione del sale piombico anzidetta fino ad una certa concentrazione, si deposita una sostanza cristallina senza colore, che, liberata dalle acque madri, venne purificata per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'acqua.

Digitized by Google

Le varie cristallizzazioni di detto sale si mostrarono fra loro identiche, dando così a credere trattarsi d'*un* solo solfoacido originato dall'azione dell'acido solfonico sull'acido isovalerianico.

Il solfoisovalerianato di piombo si presenta in minuti cristalli tubulari, di nessun odore e colore, di sapore dolce, difficilmente solubili nell'acqua ed insolubili nell' alcool, etere e cloroformio; sono infusibili e possono venir riscaldati fino a 180° senza indizi di scomposizione. La sua soluzione acquosa anche concentrata non viene precipitata dall' alcool assoluto, ed ha reazione acida non molto pronunciata. La sua solubilità è di 0,54 di sale anidro in 100 p. d'acqua, come lo dimostra la seguente determinazione:

Gr. 24,667 d'una soluzione acquosa satura a 30° dettero per evaporamento a b. m. gr. 0,1334 di sale anidro seccato a 150°.

Il sale piombico ora descritto cristallizza con *due molecole d' acqua*, che perde già a 100° parzialmente e a 150° completamente.

Gr. 1,1236 perdettero a 150° gr. 0,098 di H_2O e dettero indi gr. 0,801 di $PbSO_4$.

In 100 parti:

Calcolato per $C_5H_8PbSO_5$	Trovato
Pb 53,47	53,34

Calcolato per $C_5H_8PbSO_5+2H_2O$	Trovato
H_2O 8,51	8,72

Solfoisovalerianato di bario ($C_5H_8BaSO_5+H_2O$).

Ottenni il sale baritico saturando le soluzioni acquose dell'acido libero con carbonato baritico.

Esso presentasi in minuti cristalli tabulari, senza colore e di nessun odore, di sapore amarognolo e astringente, facilmente solubili nell'acqua ed insolubili nell'alcool, etere e cloroformio; sono infusibili e possono venir riscaldati a 350° senza indizi di scomposizione. Contengono *una molecola d'acqua* di cristallizzazione, che perdono stando per qualche giorno esposti all'aria, diventando opachi. Hanno reazione acida.

Gr. 0,6936 perdettero a 150° gr. 0,0347 di H_2O:

Gr. 0,905 di sale anidro dettero gr. 0,663 di $BaSO_4$;

Gr. 0,6038 di sale anidro dettero gr. 0,415 di CO_2 e gr. 0,141 di H_2O.

Digitized by Google

In 100 parti:

Calcolato per $C_5H_8BaSO_5$		Trovato
C	18,91	18,74
H	2,53	2,60
B_a	43,24	45,98

Calcolato per $C_5H_8B_aSO_5+H_2O$		Trovato
H_2O	5,37	5,00.

La costituzione dell' acido ora descritto non è determinata completamente, non avendo io stabilito la posizione del solfoossile. Hemillian dimostrò, che l'acido solfo-butirrico ottenuto con lo stesso metodo, che io ho seguito per preparare l'acido solfoisovalerianico, contiene il residuo dell'acido solforico in posizione α, nel mio caso però non è esclusa la possibilità, che esso possa trovarsi invece in posizione β, essendo questa la posizione del residuo nitrico nell'acido nitroisovalerianico, che si ottiene direttamente dall' acido isovalerianico (1).

Sui derivati acetilici del Metilchetolo e dello Scatolo;

nota di GAETANO MAGNANINI.

I derivati acetilici nella serie degli indoli sono stati fino ad ora troppo poco studiati. Baeyer, il quale ha scoperto l' indolo, descrisse parecchi anni fa due sostanze da lui ottenute (2) riscaldando l'indolo con anidride acetica alla temperatura di 180-200°. La prima di queste sostanze, fusibile a 182-183°, ha la composizione di un acetilindolo, e si forma accanto ad un altro composto, più facilmente solubile nel benzolo, il quale fonde a 146° e rappresenta molto probabilmente un secondo derivato acetilico dell'indolo. Più tardi Jackson (3) ha descritto l'acetilmetilchetolo il quale, analogamente all'acetilindolo, si ottiene per azione della anidride

(1) Bredt, Berl. Ber. 15, 2319.
(2) Berl. Berichte XII, 1309.
(3) Ibd. XIV, 880.

Digitized by Google

acetica sul metilchetolo, sostanza ottenuta allora da Baeyer e Jackson (1) riducendo l'*o*-nitrofenilacetone con polvere di zinco ed ammoniaca. Non avendo a quel tempo ancora Ciamician e Dennstedt (2) fatta conoscere la tendenza particolare del pirrolo di formare colla anidride acetica un derivato chetonico, si ammise che la formazione dei derivati acetilici dell' indolo e del metilchetolo fosse paragonabile a quella dei derivati acetilici delle basi secondarie, e che però l'acetile sostituisse nelle sostanze in discorso l'idrogeno del residuo imminico. Solo recentemente E. Fischer (3) ha dimostrato che l'acetilmetilchetolo descritto da Jackson è un vero chetone e che però, anche sotto questo punto di vista, l'analogia fra pirrolo ed indolo è completa. Si può dire pertanto che, fino ad ora, l'acetilmetilchetolo è l'unico derivato acetilico nella serie degli indoli del quale si conosce la costituzione molecolare; se l'acetilindolo di Baeyer sia un derivato chetonico, come è molto probabile, per ora non si può asserire; molto meno si conosce la natura della seconda sostanza fusibile a 146° che si forma nella azione della anidride acetica sull'indolo e che potrebbe essere un vero derivato acetilico, ma che però potrebbe egualmente essere, come forse è probabile, un secondo derivato chetonico dell'indolo. In ogni caso però l'esistenza di veri derivati acetilici, degli indoli, nei quali l'acetile si trovi legato all'azoto non è ancora dimostrata.

Le mie ricerche sono dirette a riempire questa lacuna. Io ho trovato che anche gli indoli possono dare, sebbene con una certa difficoltà, dei veri derivati acetilici, i quali a differenza dei loro isomeri sono decomponibili dalla potassa; preferibilmente però si formano i derivati chetonici i quali si decompongono solo coll' acido cloridrico concentrato bollente. Questa decomposizione coll'acido cloridrico, non è ristretta ai derivati chetonici degli indoli; anche l'α-acetilpirrolo, se viene bollito con acido cloridrico concentrato, in parte si resinifica, ed i vapori che si svolgono colorano intensamente in rosso una scheggia di legno di abete bagnata coll'acido cloridrico.

I. Acetilmetilchetolo.

Questa sostanza si forma allorquando si fa bollire il metilchetolo con anidride acetica, in presenza di acetato sodico anidro.

(1) Ibd. XIII, 187.
(2) Reale Accademia dei Lincei. Memorie vol. XV, 1882-1883.
(3) Berl. Berichte XIX, 2980.

Digitized by Google

E. Fischer nelle sue recenti ricerche su questo composto (1) descrive un metodo dettagliato, nel quale la separazione dell'acetilmetilchetolo, che si è formato, dalla resina, ha luogo coll'aiuto del cloroformio nel quale l'acetilmetilchetolo è relativamente meno solubile. Il rendimento piuttosto grande (80 %) che si ottiene con questo metodo, dimostra che quasi tutto il metilchetolo viene trasformato con questo processo nel derivato acetilico di Jackson. Io ho voluto indagare da che cosa sia costituita quella materia resinosa nera che viene estratta col mezzo del cloroformio.

A questo scopo la soluzione cloroformica venne portata a secco e distillata nel vuoto. La parte che passa sul principio della distillazione è costituita da un liquido intensamente colorato in rosso che non si solidifica, mentre la parte che bolle a temperatura più elevata si solidifica prontamente nel tubo refrigerante e possiede le proprietà dell'acetilmetilchetolo. La frazione liquida venne ridistillata nel vuoto trascurando le prime frazioni colorate in rosso. Si ottiene così un liquido colorato in giallo, il quale venne distillato per una terza volta nel vuoto. La maggior parte di questa sostanza passa a 200-210° ad una pressione di 40 m.m., ed è costituita da un liquido leggermente giallognolo il quale non si solidifica anche se viene raffreddato a — 15° e che ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3762 di sostanza dettero gr. 1,0596 di CO_2 e gr. 0,2337 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}NO$
C	76,77	76,30
H	6,90	6,36

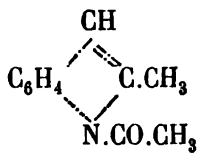
La differenza che si osserva fra i valori trovati e quelli richiesti dalla formula $C_{11}H_{11}NO$ non deve fare meraviglia. La piccola quantità di sostanza della quale disponevo non mi ha permesso di purificarla ulteriormente. Si può però dimostrare che senza dubbio la nuova sostanza è un vero acetilmetilchetolo decomponendolo colla potassa. A questo scopo l' *n-acetilmetilchetolo* (2)

(1) Liebig's Annalen 242, 379.

(2) Seguirò nella nomenclatura dei derivati acetilici degli indoli quella stessa che è stata adottata pel pirrolo dal prof. Ciamician nella sua monografia, il *Pirrolo ed i suoi derivati*; per conseguenza *n* indica i pro-

Digitized by Google

venne fatto bollire per circa 20 minuti con una soluzione di potassa ($d = 1,27$) in un apparecchio a ricadere. Si aggiunse acqua e si distillò in una corrente di vapore. Il metilchetolo, il quale passò prontamente allo stato solido, venne riconosciuto per mezzo della sua combinazione picrica. La soluzione alcalina venne acidificata con acido solforico, distillata, ed il liquido ottenuto neutralizzato con carbonato di soda e portato a secco; il residuo trattato con acido solforico ed alcool svolge intensissimo l'odore dell'etere acetico. La nuova sostanza pertanto viene decomposta dalla potassa concentrata e bollente in acido acetico e metilchetolo; il suo comportamento è dunque eguale a quello dei derivati acetilici delle basi secondarie e però deve contenere l'acetile legato all'azoto:



Il β-acetilmetilchetolo si forma anche per azione del cloruro di acetile sul metilchetolo; io ho osservato a questo riguardo, specialmente se si adopera il cloruro di zinco, la formazione di una materia colorante spuria, molto simile alla fucsina, la quale starà senza dubbio in un certo rapporto col dimetilrosindolo descritto da E. Fischer e Ph. Wagner (1).

Ossidazione del β-acetilmetilchetolo con camaleonte.

5 gr. di β-acetilmetilchetolo vennero sospesi in 500 c. c. di acqua distillata e si aggiunse a poco a poco una soluzione fatta a caldo di 9 gr. di camaleonte in 500 c. c. di acqua. L'ossidazione avviene prontamente sopratutto se si ha cura di riscaldare e si compie bollendo; si filtra la soluzione bollente dall'ossido di manganese e la si lascia raffreddare affinchè si separi un poco di acetilmetilchetolo che é sfuggito alla ossidazione. La soluzione filtrata ed acidificata viene estratta con etere; l'etere abbandona una sostanza acida la quale venne purificata sciogliendola nel carbonato di soda, filtrando la soluzione, acidificando ed estraendo di nuovo

dotti di sostituzione dell'idrogeno imminico, α e β sono le due posizioni nelle quali si trova il metile, rispettivamente, nel metilchetolo e nello scatolo.

(1) Berl. Berichte XX, 815.

Digitized by Google

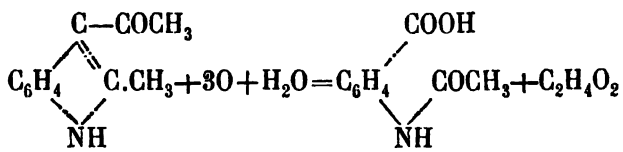
con etere. Cristallizzando ripetutamente il residuo della evaporazione dell'etere dall'acido acetico diluito, si ottengono delle bellissime laminette quasi incolore di una sostanza acida, le quali fondono a 183-184°. Precipitando con nitrato di argento una soluzione ammoniacale neutra della sostanza, si ottiene un sale argentico il quale ha dato all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,3990 di sostanza calcinati, dettero gr. 0,1506 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8NO_3Ag$
Ag	37,74	37,76

La composizione e le proprietà di questa sostanza coincidono con quelle dell' acido acetilortoamidobenzoico ottenuto da Bedson e King (1) nella ossidazione della acetil-ortotoluidina e da Jackson (2) nella ossidazione con camaleonte del metilchetolo. Questo ultimo modo di formazione dell'acido acetilortoamidobenzoico è importante; esso c'insegna che nella ossidazione con camaleonte dell'acetilmetilchetolo deve accadere prima l'eliminazione dell'acetile e poi l'ossidazione del metilchetolo risultante:



Fusione con potassa del β-acetilmetilchetolo.

Vennero fusi 60 gr. di potassa in un crogiuolo di argento ed agitando, vennero introdotti a poco a poco 3 gr. di β-acetilmetilchetolo. La maggior parte della sostanza viene trattenuta e si ottiene così una massa fusa scura sulla quale nuota un olio nero. Si eleva alquanto la temperatura e si mantiene il riscaldamento agitando fino a che tutto l'olio sia scomparso. Si lascia raffreddare, si aggiunge acqua, si fa bollire e dopo raffreddamento si filtra; si acidifica con acido solforico e si estrae ripetutamente con etere. Il residuo dell'estratto etereo è costituito da una massa nerastra, la quale si scioglie quasi totalmente nel carbonato di soda

(1) Journal of Chem. Soc. 1880, 752.
(2) Berl. Berichte XIV, 885.

Digitized by Google

con sviluppo di acido carbonico. La soluzione alcalina filtrata venne acidificata nuovamente ed estratta con etere. L' etere abbandona per distillazione una massa solida colorata in bruno che venne cristallizzata dall'acqua, bollendo con carbone animale. Per raffreddamento si deposita una polvere cristallina colorata in giallo bruno, la quale si scioglie quasi completamente nel benzolo bollente mentre resta indisciolto un residuo colorato in rosso. La soluzione benzolica venne scolorata, agitandola per parecchio tempo con carbone animale, e precipitata con ligroina. La sostanza che si ottiene così quasi perfettamente bianca è senza dubbio un derivato dell'indolo, giacchè riscaldata, in un tubicino chiuso ad una estremità, svolge dei vapori che colorano intensamente in rosso un pezzetto di legno di abete umettato con acido cloridrico, e per di più riscaldata con isatina ed acido solforico concentrato dà origine ad una colorazione rosso-violetta. Fonde a 200-202° in un liquido rosso, ed è identica all'acido α-indolcarbonico che Fischer (1) ha ottenuto dal composto fenilidrazinico dell' acido piruvico. Precipitandone la soluzione ammoniacale neutra con nitrato di argento, si ottiene il sale argentico il quale ha dato all'analisi il seguente risultato:

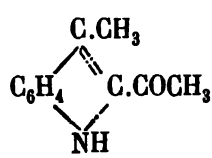
Gr. 0,2423 di sostanza calcinati dettero gr. 0,0979 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_6NO_2Ag$
Ag	40,40	40,29

La formazione dell'acido α-indolcarbonico dal β-acetilmetilchetolo si spiega facilmente tenendo conto della tendenza che ha l'acetile in questo composto a venire eliminato. Il metilchetolo che si forma dà poi per fusione colla potassa l' acido α- indolcarbonico (2).

II. Acetilscatolo.



(1) Liebig s Annalen 236, 142.

(2) V. Ciamician e Magnanini, *Sintesi di acidi metilindolcarbonici.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Seduta del 5 febbraio 1888.

Digitized by Google

Questa sostanza si forma in piccola quantità allorquando si fa agire un eccesso di anidride acetica sullo scatolo, in tubi chiusi, sopra 200°. Il metodo migliore per preparare l' acetilscatolo, è quello di fare agire il cloruro di acetile sullo scatolo in presenza di cloruro di zinco. Io ho osservato a questo riguardo che un poco di umidità nello scatolo, che si adopera, non nuoce all' esito della reazione, anzi, la determina più prontamente e la preparazione dell'acetilscatolo riesce più facile e più sbrigativa.

Porzioni di 1 gr. di scatolo e 0,5 gr. di cloruro di zinco granuloso, intimamente mescolati, vengono introdotte in altrettanti palloncini e si versano sopra 10 gr. di cloruro di acetile per volta. La reazione è pronta ed ha luogo con sviluppo di acido cloridrico, mentre si ottiene una soluzione violetta la quale viene trattata direttamente con acqua. L' acqua distrugge una materia colorante spuria, evidentemente analoga a quella che si forma per azione del cloruro di acetile sul metilchetolo, e rimangono sospesi nell'acqua dei fiocchi di una materia cristallina, il cui colore varia dal bianco al rosso e che non possiede più le proprietà dello scatolo. La nuova sostanza viene disciolta nell' alcole bollente, precipitata con un quantità conveniente di acqua e cristallizzata dall'acqua bollente leggermente alcoolica. Si ottiene così in ragione del 70 % dello scatolo impiegato una sostanza in bellissimi aghi filiformi bianchi, i quali cristallizzati ripetutamente dall'acqua bollente fondono costantemente a 147-148° ed hanno dato all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2621 di sostanza dettero gr. 0,7372 di CO_2 e gr. 0,1548 di H_2O.

II. Gr. 0,2510 di sostanza dettero gr. 0,7012 di CO_2 e gr. 0,1476 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{11}NO$
	I	II	
C	76,71	76,19	76,30
H	6,56	6,53	6,36.

L'α-acetilscatolo è una sostanza abbastanza volatile in una corrente di vapore acqueo, ricorda nell'odore l'α-acetilpirrolo e riscaldata con acido solforico concentrato, dà origine prontamente ad una colorazione rosso-carmino intensa; è quasi insolubile nell'acqua a freddo, più solubile a caldo, molto solubile nell'alcool bol-

Digitized by Google

lente da cui cristallizza e si separa in gran parte per raffreddamento, solubile nell'acetone e mediocremente solubile nell' etere. Mescolando soluzioni benzoliche sature di acetilscatolo e di acido picrico si separano dopo qualche tempo dei lunghi aghi filiformi, di un colore giallo aranciato, i quali sono molto solubili nel benzolo a caldo e non molto solubili a freddo; trattati con ammoniaca a freddo diventano subito bianchi decomponendosi e si ripristina l'acetilscatolo. Questa combinazione picrica cristallizzata dal benzolo bollente fonde costantemente a 156-157°. La natura chetonica dell'acetilscatolo è dimostrata dal suo comportamento con l'idrossilamina; l'acetilscatolo non viene decomposto dalla potassa concentrata bollente, bollito però a lungo con acido cloridrico subisce una parziale decomposizione, in parte si resinifica e si forma dello scatolo.

L'acetilscatolo si forma anche allorchè si fa bollire per qualche ora lo scatolo con un eccesso di cloruro di acetile. La quantità di scatolo che viene così trasformata nel derivato acetilico è però molto piccola; la maggior parte dello scatolo rimane inalterata ed in parte si resinifica; io ho notato però ancora la formazione, in piccola quantità, di un olio molto volatile in corrente di vapore; questo olio non si solidifica, ha un odore che ricorda quello dell'*n*-acetilpirrolo e con molta probabilità rappresenta l'*n*-acetilscatolo corrispondente all'*n*-acetilmetilchetolo da me descritto.

Ossima dell'acetilscatolo.

Questa combinazione si forma a preferenza facendo bollire per alcune ore una soluzione alcoolica di acetilscatolo con cloridrato di idrossilamina in presenza di carbonato di soda. Se non si impiega il carbonato di soda ovvero se si adoperano soluzioni alcooliche troppo diluite, accade talvolta che la trasformazione del chetone in ossima è solo parziale ed il prodotto che si ottiene è in parte insolubile nella potassa.

Si introducono 3 gr. di acetilscatolo, 3 gr. di cloridrato di idrossilamina e 6 gr. di carbonato di soda anidro in un apparecchio a ricadere e si fa bollire con 70 c. c. di alcool per 5-6 ore. Si filtra la soluzione, dopo che si è raffreddata, e si distilla la maggior parte dell'alcool. Aggiungendo acqua precipita un olio il quale però dopo poco tempo si solidifica; la sostanza solidificata viene cristallizzata ripetutamente dall'acqua bollente, previa aggiunta di una piccola quantità di alcool. Si ottengono così degli aghettini

Digitized by Google

piccolissimi i quali si separano completamente dalla loro soluzione dopo un riposo di 12 ore e fondono a 119°. Si sciolgono prontamente a freddo in una soluzione di potassa, e bolliti per alcuni minuti coll' acido cloridrico concentrato vengono completamente decomposti rigenerando l'acetilscatolo. Riscaldati con acido solforico concentrato non danno però la colorazione rosso-carmino intensa che dà nelle medesime condizioni l'acetilscatolo.

Una determinazione della quantità di azoto contenuta nella sostanza ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1292 di sostanza svolsero 16,5 c. c. di azoto misurati alla temperatura di 10°,2 ed alla pressione di 761 m. m.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O$
N	15,12	14,89

I risultati esposti, se vengono paragonati con quelli che furono ottenuti dallo studio dei derivati acetilici nella serie del pirrolo, possono dar luogo alla seguente conclusione la quale non è altro che l'espressione dei fatti:

Il metilchetolo dà, se viene bollito con anidride acetica, quasi esclusivamente il β-acetilmetilchetolo ottenuto da Jackson parecchi anni fa e che secondo le recenti ricerche di Fischer è un vero chetone. In piccola quantità si forma però anche l' *n*-acetilmetilchetolo liquido. Anche lo scatolo, quando si trova in condizioni di dare un derivato acetilico, dà di preferenza, come si è visto, l'α-acetilscatolo, che è il derivato chetonico. Il pirrolo invece (ed anche l'α-metilpirrolo) può dare i due derivati acetilici il pirrilmetilchetone cioè e l' *n*-acetilpirrolo con eguale facilità. Sembra dunque che nella serie degli indoli la mobilità degli idrogeni metinici del nucleo tetrolico, sia ancor più accentuata che nel pirrolo, mentre sarebbero diminuite le proprietà basiche dalle quali la sostituibilità dell' idrogeno iminico, dall'acetile, evidentemente dipende.

Digitized by Google

Sulla composizione chimica e mineralogica delle roccie serpentinose del Colle di Cassimoreno e del Monte Ragola (Valle del Nure).

nota del Dr. CLEMENTE MONTEMARTINI

---

1. Il professore Ciro Chistoni nei suoi lavori relativi alla formazione della carta magnetica d'Italia accennò anche alle perturbazioni degli elementi del magnetismo terrestre che si incontrano in alcune località dell'Italia superiore, ed accettando il consiglio del prof. Taramelli rivolse le sue osservazioni magnetiche alla regione del Monte Ragola nella Valle del Nure. Nell'eseguire queste sue nuove indagini, al nord del Monte Ragola nel Colle di Cassimoreno affatto distaccato dal monte trovò nell'arenaria, da cui le carte geologiche indicano costituito il colle, dei massi di una roccia serpentinosa la quale presenta in modo molto distinto i fenomeni di polarità magnetica, mentre questi mancano affatto nella gran massa serpentinosa del Monte Ragola, la quale, al pari di tutte le roccie serpentinose, agisce sull' ago calamitato come ferro dolce (1). Però il Chistoni nel salire sul Ragola (la base del quale è di arenaria) incontrò, pure nell' arenaria, dei massi serpentinosi di forma piramidale formanti parte integrale del monte, i quali mostravano fortemente la polarità magnetica come la roccia del Colle di Cassimoreno.

Il prof. Chistoni inviò cortesemente dei campioni delle serpentine del Colle di Cassimoreno e della grande massa del Ragola al prof. A. Cossa, il quale volle affidarmene lo studio di cui riassumo i risultati in questa nota.

2. La serpentina del Colle di Cassimoreno è massiccia, e molto compatta; presenta un aspetto brecciato o porfiroide. In una massa fondamentale di un colore verde nerastro, costituita da serpentino,

(1) Chistoni *Misure assolute degli elementi del magnetismo terrestre fatte nell' anno* 1886. Appendice I. Annali della meteorologia italiana. Parte 1ª, 1885. Roma, 1887. — Chistoni, *Valori assoluti della declinazione ed inclinazione magnetica, determinati in alcuni punti dell'Italia settentrionale nell' estate del* 1887. Rend. dell' Accad. dei Lincei, Sed. 9 gennaio 1887. — Tacchini, *Osservazioni magnetiche fatte sul Monte Ragola.* Rend. dell'Accad. dei Lincei. Sed. 13 novembre 1887.

Digitized by Google

si trovano disseminati dei cristalli di un minerale lamellare, con splendore ora metallico, ora madreperlaceo, che l'analisi chimica e l'osservazione microscopica dimostrarono formati per la massima parte da un pirosseno trimetrico e precisamente da enstatite (bronzite). Per questo suo aspetto brecciato la serpentina di Cassimoreno si rassomiglia assai ad altre serpentine appenniniche ed in ispecie a quella di Rovegno nel Bobbiese, la quale è anche essa essenzialmente formata da una pasta serpentinosa in cui trovansi disseminati porfiricamente dei grossi cristalli di enstatite (1).

Preparando con un campione di questa roccia, del peso di circa due chilogrammi e mezzo, una superficie levigata che misurava 8 centimetri in larghezza, e 12 centimetri in lunghezza, ho rilevato che i cristalli lamellari del minerale pirossenico erano disposte in serie parallele leggermente ondulate. Questa disposizione è molto probabilmente affatto accidentale nel campione che ebbi l' opportunità di esaminare; ma io volli notarla perchè ad essa dovrò riferirmi nel descrivere i fenomeni di polarità magnetica che in questa roccia si presentano in un modo molto eminente.

Oltre all' enstatite, coll' osservazione macroscopica, si notano nella roccia, in piccola quantità, un minerale pure lamellare, verdognolo (diopside), e dei granuli di un minerale molto duro, che in sezioni sottili è trasparente e dotato di un colore bruno (picotite).

La magnetite, che è pure uno dei componenti principali di questa roccia, è in granuli amorfi così internamente disseminati nella massa serpentinosa fondamentale, che, anche nella polvere molto fina della roccia, non si può separare nettamente con una calamita.

La durezza della roccia nella massa fondamentale è circa 6,5; però in alcuni punti (in corrispondenza ai granuli di picotite) la roccia riga il quarzo.

La determinazione del peso specifico eseguita col picnometro alla temperatura di 13°c. con tre porzioni differenti della roccia diede i risultati seguenti:

2,76
2,75
2,73.

(1) A. Cossa, *Ricerche chimiche e mineralogiche su roccie e minerali d'Italia* Torino 1881, pag. 164.

Digitized by Google

3. Tutti i pezzi di serpentina del Colle di Cassimoreno di cui ho potuto disporre possegono in modo assai marcato la polarità magnetica. Cimentando un pezzo di questa roccia, che pesava circa due chilogrammi e mezzo, con un ago calamitato, osservai che in varie parti della sua superficie esistono centri magnetici non solo di nome differente, ma anche di diversa intensità. Con questo modo di esperimentare però non si possono precisare nè la posizione nè il numero di tali centri, perchè l'azione di ognuno di essi resta naturalmente alquanto alterata da quella dei circostanti ed anche dall'azione del blocco in massa.

Riducendo la serpentina in frammenti della grossezza di circa mezzo centimetro cubico, si nota che in quasi tutti i frammenti persiste ancora il fenomeno della polarità. Però, precedendo oltre nella divisione meccanica della roccia, va sempre diminuendo il numero dei minuti frammenti dotati di polarità magnetica, e ciò appunto doveva avvenire, perchè, come fu già sopra avvertito, nella roccia esistono porfiricamente disseminati dei cristalli di enstatite i quali coll'osservazione microscopica si dimostrano privi di magnetite.

Quando si sospende il grosso pezzo della serpentina tra i poli di una forte elettrocalamita, esso si dispone in modo che la direzione secondo la quale i grossi cristalli di enstatite trovansi disseminati nella roccia, riesce parallella alla linea che congiunge i poli dell'elettro-magnete. Identico fatto si osserva esperimentando sopra un frammento staccato dallo stesso pezzo.

Un'altra esperienza mi ha confermato che la serpentina del Colle di Cassimoreno possiede un'orientazione magnetica. Con un pezzo della roccia ho preparato per mezzo di tagli paralleli quattro lastre dello spessore di circa due millimetri. Presentando le varie parti delle faccie di ogni lastra davanti al polo di un ago magnetico, si osservò:

1° che nelle singole faccie esistono poli o, per meglio dire, zone di opposto nome magnetico;

2° che in una stessa lastra a zone di un dato nome poste su di una faccia, stanno di contro, sulla faccia opposta, zone di nome contrario;

3° che le linee che dividono le zone di una faccia, corrispondono press'a poco a quelle che limitano le zone della faccia opposta della stessa lastra;

4° che alle zone d'azione magnetica esistenti sopra una data faccia (*superiore* od *inferiore*) (1) di una lamina corrispondono in

(1) Le qualifiche di *superiore* ed *inferiore* si riferiscono alla disposizione secondo la quale le lamine furono tagliate.

Digitized by Google

posizione e nome le zone di azione magnetica delle faccie omonime delle altre lastre,

5° che riunendo le quattro lastre in guisa da ricostituire il pezzo primitivo non cambia il nome delle zone della faccia superiore della prima lamina e dell'inferiore dell'ultima, ma solo aumenta la forza con cui l'ago è attratto o respinto.

Col pezzo più grosso di cui disponevo si fecero due lamine a faccie parallele, dello spessore di circa 8 millimetri; una lunga 12, larga 8 centimetri tagliata secondo una direzione qualunque; l'altra lunga 12,5, larga 7 centimetri e sulla quale si osserva bene la speciale distribuzione dei cristalli di enstatite già più volte ricordata. Esaminata la prima con un ago magnetico, diede fenomeni identici ad una qualunque delle lastre precedentemente osservate. Per meglio vedere in essa la distribuzione dei centri magnetici, ne ho esaminato lo spettro magnetico. Facendo vibrare la carta tesa su un telaio a non più di un mezzo millimetro dalla sua faccia, si osservò che la lastra può produrre uno spettro ben marcato il quale mostra varî centri di azione raggruppati in due distinte posizioni; ogni gruppo è costituito quasi esclusivamente da poli omonimi.

Esperimentando in egual modo colla seconda lastra, non si ha uno spettro a centri distinti, ma si osservano due zone confuse corrispondenti agli estremi delle linee secondo le quali sono distribuiti i cristalli di enstatite. In questa seconda lastra non ho potuto trovare punti opposti nelle due faccie che fossero di nome magnetica contrario. Con un ago magnetico si osserva pure che il bordo della lastra si può distinguere in due zone, che non si interrompono a vicenda e che esercitano opposte azioni sullo stesso polo dell'ago; i punti di massima azione di queste zone si trovano agli estremi della linea secondo la quale sono disposti i cristalli di enstatite. Le lastra sospesa tra i poli di un' elettrocalamita si dispone in modo che la linea dei poli è parallela alla distribuzione dell'enstatite.

Da queste osservazioni si può dunque conchiudere che la serpentina del Colle di Cassimoreno presenta un'orientazione magnetica e che questa orientazione è, almeno in tutti i pezzi che potei esaminare, collegata colla distribuzione dei cristalli di enstatite.

4. La polvere della roccia ha un colore grigio cinereo; presenta come tutte le roccie serpentinose una reazione alcalina molto marcata. Per l'azione di una temperatura elevata, in presenza dell'aria, la polvere assume una tinta ocracea.

Digitized by Google

La roccia è decomposta parzialmente dall'acido cloridrico e dall'acido solforico con separazione di silice fioccosa. Esaminando al microscopio la parte insolubile negli acidi, dopo averla liberata dalla silice sottoponendola ripetute volte all'azione di una soluzione bollente di carbonato sodico, risultò principalmente composta da lamine di enstatite e da alcuni granuli di picotite.

Fondendo la polvere della roccia con una miscela di carbonato di sodio e di potassio, la decomposizione è completa, ad eccezione di piccolissima quantità di picotite in polvere minutissima che rimane insieme alla silice.

Sotto l'azione prolungata per parecchie ore dell'acido solforico, diluito con metà il proprio peso d'acqua, in tubi chiusi alla temperatura di 120°, la roccia si decompone completamente ad eccezione sempre di una piccolissima quantità di picotite.

Ho potuto separare per lavigazione una tenue porzione della polvere nera che resiste all'azione degli acidi e dei carbonati alcalini in fusione, ed ho trovato che essa non è attirabile dalla calamita e che cimentata al cannello presenta ben distinta la reazione caratteristica del cromo.

Fondendo la polvere della roccia con bisolfato potassico, riprendendo con acqua e facendo bollire in una atmosfera di gaz anidride carbonica, non potei ottenere alcun indizio della presenza del titanio. Ottenni pure un risultato negativo cimentando il prodotto della fusione coll'acqua ossigenata.

L'analisi chimica eseguita per conoscere la composizione centesimale complessiva della roccia, diede i risultati seguenti:

Perdita per calcinazione	10,13
Anidride silicica	41,19
Allumina	2,77
Ossido ferrico	4,03
Ossido ferroso	4,33
Calce	2,32
Magnesia	34,03
	98,80

5 Per meglio conoscere la natura del minerale pirossenico

Digitized by Google

contenuto nella roccia del Colle di Cassimoreno, e corroborare i risultati delle osservazioni microscopiche, ho scelto accuratamente delle laminette del minerale in modo di averle per quanto mi fu possibile scevre da particelle della massa serpentinosa aderente. Però l'osservazione microscopica delle laminette dimostra che esse erano infiltrate in tenuissima quantità da una materia serpentinosa; erano però affatto prive di granuli di magnetite.

Le laminette di questo minerale si fondono assai difficilmente sui bordi formando uno smalto grigiastro.

L'analisi rivelò la composizione centesimale seguente:

Acqua	2,78
Silice	50,65
Allumina	5,05
Ossido ferroso	7,99
Calce	1,63
Magnesia	31,44
	99,60

Da questa composizione risulta che questo minerale pirossenico può essere classificato tra quella varietà di enstatite ferruginosa conosciuta col nome di bronzite. La presenza dell' acqua è spiegata dalla incipiente serpentinizzazione del minerale.

L'enstatite della serpentina del Colle di Cassimoreno si avvicina assai per la sua composizione all'enstatite della lherzolite di Germagnano in Piemonte della quale riproduco qui i risultati dell'analisi eseguita dal professore A. Cossa (1):

Acqua	1,77
Silice	52,19
Allumina	2,15
Ossido ferroso	8,85
Calce	2,96
Magnesia	31,84
	99,76

(1) A. Cossa, luogo citato, pag. 112.

Digitized by Google

6. Anche colla sola osservazione macroscopica di una lastra sottile della roccia del Colle di Cassimoreno, si scorge che essa è composta di due parti ben distinte; cioè di una parte serpentinosa che presenta i caratteri delle serpentine provenienti dalla decomposizione del peridoto, e da un minerale lamellare (enstatite), al quale sono frammisti in piccola quantità granuli di altri minerali e specialmente di uno spinello, un pirosseno verde (diopside) e di lamine di anfibolo.

L'esame di diverse lamine sottili della roccia dimostra come i rapporti tra la parte serpentinosa della roccia e la parte lamellare varia assai. Così, a cagion d'esempio, in una lastra della superficie di circa quattro centimetri quadrati il minerale lamellare occupava circa il quarto della superficie; mentre in un altro preparato della superficie di circa 80 centimetri quadrati, l' estensione del minerale lamellare rispetto a quella della parte serpentinosa non raggiungeva un ottavo dell'intera superficie.

Coll'esame microscopico la parte serpentinosa della roccia presenta la nota struttura reticolare delle serpentine peridotiche; assume però tinte più o meno scure a seconda della maggiore o minore quantità di magnetite dalla quale è compenetrata. In alcuni punti si notano ancora molto ben distinti dei frammenti di olivina, riconoscibili ai loro caratteri ottici, ed al modo di comportarsi quando si trattano con acido cloridrico. Nei maggiori frammenti di olivina non si riscontrano traccie di sfaldatura, e nessuna inclusione ad eccezione di qualche raro granulo di magnetite. Questi granuli di olivina sono circondati da un serpentino fibroso, di un colore verde giallognolo, che presenta disposti parallelamente alle fibre delle minutissime granulazioni amorfe di magnetite. In altri punti invece le fibre serpentinose che circondano i granuli ancora indecomposti di olivina sono così infarcite di magnetite da presentarsi come masse nere opache. Solo trattando convenientemente le sezioni sottili con acido cloridrico , la massa nera, apparentemente uniforme, per il disciogliersi della magnetite lascia scorgere distintamente la struttura fibrosa caratteristica del serpentino. Finalmente in alcuni preparati ho notato che la serpentinizzazione è così avanzata, da non lasciar più scorgere alcuna traccia di olivina inalterata.

Il minerale lamellare che dà alla roccia del Colle di Cassimoreno un aspetto porfirico , è per la massima parte costituito da enstatite, come venne comprovato dall'esame dei suoi caratteri ottici e con più sicurezza ancora dall'analisi chimica. Questo mine-

Digitized by Google

rale si presenta in grani, mai in cristalli terminati; ha una struttura lamellare non però così distinta come quella del diallaggio, ed una lucentezza madreperlacea. Le laminette che riuscirono parallele alla direzione di più facile sfaldatura, presentano delle fini striature fra loro parallele. Fra i nicol incrociati ad angolo retto presentano dei colori di polarizzazione vivi, meno però di quelli che si notano nei frammenti di olivina non ancora alterati. Gli assi di elasticità ottica sono paralleli e normali alla fina striatura. Nelle lamine parallele alla più facile sfaldatura non si osserva alcuna figura assiale ben distinta. Esaminando alcune laminette di sfaldatura di questo minerale ho potuto osservare un leggero discroismo; cioè le laminette appaiono colorate leggermente in bruno quando le striature sono perpendicolari alla sezione principale del nicol polarizzatore, e si presentano invece colorite in verde molto pallido in una direzione normale a quella accennata.

Alcuni cristalli di enstatite esaminati nella luce polarizzata presentano intercalate delle laminette che fra i nicol incrociati ad angolo retto non si estinguono contemporaneamente.

Tutti i grani cristallini di enstatite mostrano indizi di una incipiente serpentinizzazione, che si manifesta coll' interposizione tra le lamelle del minerale di una materia verde chiara che nella luce polarizzata offre tutti i caratteri del serpentino. È importante di notare che nella materia serpentinosa che infiltra i cristalli di enstatite non si trova traccia di magnetite.

Oltre all'enstatite, all'olivina, al serpentino ed alla magnetite, l'osservazione microscopica dimostra, nella roccia del Colle di Cassimoreno, l'esistenza dei minerali seguenti:

a) Poche lamine di diallagio facilmente riconoscibile per l' orientazione degli assi di elasticità ottica, e per la figura assiale che osservasi attraverso a lamine parallele alla direzione di più facile sfaldatura.

b) Pochissimi grani di diopside verde.

c) Delle lamine di un minerale bruno monoclino, che ritengo essere anfibolo perchè presentano un dicroismo simile a quello di questo minerale, e perchè dalle misure fatte sopra quindici frammenti di cristalli, l'angolo massimo di estinsione che le traccie di sfaldatura prismatica fanno con una delle diagonali del nicol non superò mai i 25°.

d) Dei grani di un minerale che in sezioni molto sottili presenta un colore bruno cupo ed è perfettamente isotropo. Questi grani cristallini credo che debbano attribuirsi a spinello (picotite),

Digitized by Google

perchè isolati presentano una durezza maggiore di quella del quarzo, non sono intaccati dagli acidi, presentano distintamente la recezione del cromo, e non sono attirati dalla calamita. Dall' esame delle sezioni sottili appare che questi grani sono per lo più circondati da una materia bianca, che non ha una struttura cristallina e che resiste all'azione degli acidi. Molto probabilmente questa materia può essere costituita da silice amorfa; ma non mi fu possibile di determinare con sicurezza la sua vera composizione.

7. Dall'esame microscopico e chimico appare che la serpentina del Colle di Cassimoreno deriva dall'alterazione di una roccia lherzolitica, ed appoggio questo asserto alla presenza nella roccia oltre che dell'enstatite, dello spinello (picotite) e del diopside verde, i quali, come è noto, sono caratteristici della lherzolite.

8. Il campione della serpentina del Monte Ragola, trasmessomi dal prof. Chistoni, non presenta il fenomeno della polarità magnetica ed ha un aspetto affatto diverso da quello della roccia del Colle di Cassimoreno.

La roccia serpentinosa del Monte Ragola è costituita da una massa di colore verde chiaro, nella quale sono disseminati dei noduli di una materia di un colore verde cupo che si possono distaccare nettamente e con facilità dalla massa fondamentale della roccia. Questi noduli dall'osservazione microscopica risultano formati da agglomerazioni di bastite alterata. In alcuni rari punti del campione si vedono ancora delle lamine di bastite indecomposte, con riflessi metallici ed a superfici flessuose.

L'esame microscopico delle sezioni sottili ha dimostrato che questa serpentina presenta prevalentemente i caratteri delle serpentine che derivano dall' alterazione di un minerale pirossenico. In mezzo alla massa serpentinosa, attraversata in alcuni punti da vene di crisotilo, si vedono dei grani cristallini di bastite, dei quali alcuni sono ancora ben conservati a segno da potere riconoscere alcune delle proprietà ottiche caratteristiche di questo minerale.

Non ho potuto rilevare in questa roccia la presenza dell' enstatite, del diopside verde, dello spinello che caratterizzano la serpentina del Colle di Cassimoreno, e pertanto non si ha alcun criterio sicuro per ritenerla prodotta dalla modificazione di una lherzolite.

Digitized by Google

L'analisi chimica complessiva della roccia diede i risultati seguenti:

Perdita per calcinazione.	12,81
Anidride silicica	39,18
Allumina	3,65
Ossido ferrico	7,26
Ossido ferroso	1,55
Calce	0,42
Magnesia	34,79
	99,56

Si hanno inoltre segni della presenza del cromo, nichel, del manganese.

Il peso specifico, determinato col picnometro alla temperatura di 14° su tre porzioni differenti della roccia, risultò eguale a 2,54.

Termino ringraziando vivamente il prof. Cossa, non solo per avermi posto in grado di eseguire il presente lavoro, ma più ancora pei consigli e suggerimenti di cui sempre mi fu largo nella esecuzioni del medesimo.

Digitized by Google

Digitized by Google

La scena illustrata

Periodico quindicinale di letteratura, musica e drammatica diretto da Pilade Pollazzi; Firenze via S. Egidio N. 16.

Abbonamento annuo L. 10.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 12 per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima — Teoria atomica del Dr. O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri — Napoli.

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO III.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

E. MARTIN WEDARD – *Intorno all'azione del calore sull'acido tartrico in soluzione acquosa a 150° ed in tubi chiusi* 113

G. MAGNANINI – *Azione dell'anidride acetica sull' acido levulinico* 116

F. MAURO—*Nuove ricerche sui fluossimolibdati ammonici.* 120

G. CIAMICIAN E P. SILBER — *Ricerche sull'apiolo* . . . 131

G. CIAMICIAN E P. SILBER — *Sull'aldeide apiolica e sull'acido apiolico* 141

Pag.

F. ANDERLINI — *Sopra alcuni derivati della pirrolenftalide* 149

G. MAGNANINI—*Sulla trasformazione del metilchetol in chinaldina* 153

E. PATERNÒ E R. NASINI—*Sul peso molecolare degli acidi citraconico, itaconico, e mesaconico e degli acidi fumarico e maleico* 158

F. MENGARINI—*Ricerche sulla elettrolizzazione del vino* . 162

—

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 27 giugno 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

Intorno all'azione del calore sull'acido tartarico, in soluzione acquosa a 150° ed in tubi chiusi.

di E. MARTIN WEDARD.

Nel decorso anno, per suggerimento del sig. prof. Barbaglia, eseguii alcune esperienze nel laboratorio da lui diretto, avanti per iscopo di tentare la riduzione dell'acido tartarico in malico ed in succinico, mediante soluzioni acquose di sali ferrosi. Ora avendo riscaldato in tubi chiusi a 150° per varii giorni soluzioni di solfato ferroso, a cui erano stati aggiunti pochi grammi di acido tartarico, alcuni di essi tubi violentemente detuonarono; ed avendo per l'estremità affilata aperti gli altri rimasti integri, ebbi un copioso svolgimento di anidride carbonica (facilmente riconoscibile per l'intorbidamento che produsse nell'acqua di calce); il liquido contenuto nei tubi era di colore giallastro sporco, aveva odore di caramella, e, cimentato col solfocianuro potassico, non dette nessuna colorazione, segno che il sale ferroso non era passato a ferrico, ossia che non v'era stata riduzione dell'acido tartarico. Questi fatti, mentre da un lato mi persuasero non esser possibile la presunta riduzione dell'acido suddetto, mi fecero pensare dall'altro alla possibilità di una scissione molecolare simile a quella che avviene quando l'acido tartarico si sottopone alla distillazione secca. E male non mi apposi; inquantochè, avendo caricati altri tubi con soluzione discretamente concentrata di acido tartarico (12 gr. di acido in 18 gr. d'acqua) e scaldatili per varii giorni a 150°, quindi riaperti alla punta affilata, ebbi anche in questo caso notevole svolgimento di anidride carbonica.

Però la reazione era ben lungi dall'essere ultimata, inquantochè nei tubi si conteneya ancora superstite molto acido tartarico integro; e, d'altra parte, scaldare i tubi per un tempo più lungo non si poteva, andando incontro ad inevitabile detonazione. Per cui i tubi vennero richiusi e scaldati di nuovo alla stessa temperatura, quindi riaperti per dare sfogo al gas formatosi e così per

Digitized by Google

parecchie volte di seguito, fino a che lo sviluppo dell'anidride carbonica era cessato ed il gas, per nuovo riscaldamento, più non generavasi. Dopo di che passai alla definitiva apertura dei tubi, per esaminare il liquido contenutovi, il quale venne filtrato. Una piccola porzione di esso neutralizzata con idrato potassico e successivamente acidificata con acido acetico dette un precipitato cristallino pesante di cremortartaro, il che significa esservi nei tubi ancora superstite una certa quantità d'acido tartarico indecomposto. Perciò pensai di separarlo dal rimanente liquido dei tubi dividendo questo in due porzioni eguali neutralizzando esattamente la prima con soluzione d'idrato potassico, indi aggiungendovi l'altra porporzione ed agitando il tutto fortemente. Dopo alcune ore di riposo separai mediante filtrazione il liquido dal precipitato di bitartrato potassico formatosi. Il filtrato posto ad evaporare sotto campana in presenza di acido solforico, depose dopo alcuni giorni un corpo bianco minutamente cristallizzato che, asciugato fra carta bibula, quindi essiccato sull'acido solforico fino a peso costante, venne analizzato. Per evaporazione delle acque madri ottenni altri cristalli simili ai primi, ma colorati in giallastro e che posi in disparte.

Sui primi cristalli, come più puri, eseguii due determinazioni di potassio mediante l'acido solforico ed ottenni le seguenti cifre:

I. gr. 0,34 di sostanza dettero gr.0,17 di K_2SO_4 nel quale si contiene gr. 0,076 di potassio che corrisponde al 22,3 per cento di sostanza analizzata.

II. gr. 0,276 di sostanza dettero gr. 0,138 di K_2SO_4 nel quale si contiene gr. 0,063 di potassio che corrisponde al 22,8 per cento di sostanza analizzata.

Ora coteste cifre condurrebbero al *pirotartrato potassico acido* nel quale appunto si contiene il 22,9 % di potassio. Se così è (siccome mi sembra) l'acido tartarico, anche in presenza di acqua verrebbe dal semplice calore scisso molecolarmente, o come meglio direbbesi, *dissociato* in acido pirotartarico, acqua ed anidride carbonica conformemente alla seguente equazione:

$$2C_4H_6O_6 = C_5H_8O_4 + 3CO_2 + 2H_2O.$$

Che si tratti di *acido pirotartarico* e non di uno degli altri acidi che si sono ottenuti fin qui dall'acido tartarico per distillazione secca, sembrami ammissibile anche per ciò che il sale analizzato sciolto nell'acqua, decomposto coll'acido solforico ed estratto

Digitized by Google

coll' etere, per evaporazione del soluto etereo fornì un corpo minutamente cristallizzato e fusibile a 110-111°.

Sottoposi inoltre il sale ottenuto alla combustione organica, per determinare il carbonio e l'idrogeno, ma non mi fu dato di conseguire resultati attendibili in causa del carbone che si rende libero per la decomposizione del sale il quale carbone resta siffattamente coinvolto nel carbonato potassico fuso, da non permettere la combustione neppure scaldandolo a temperatura molto elevata ed in una corrente d'ossigeno puro.

Per tale motivo fa d'uopo di eseguire la combustione sull' acido libero il quale non avendo potuto conseguire in quantità sufficiente seguendo il processo più sopra indicato, mi proverò di ottenere invece precipitandolo allo stato di sale di piombo e decomponendo questo con una corrente di solfido idrico.

La dissociazione molecolare dell' acido tartarico esperimentata in presenza di acido solforico, riconobbi incomparabilmente più pronta, diguisachè nel corso di otte ore di riscaldamento tutti i tubi mi detonarono. Il riscaldamento in tubi chiusi della soluzione acquosa di acido tartarico addizionata di acido solforico, o cloridrico per conoscerne le trasformazioni sì fisiche che chimiche, per verità non è nuovo e già Jungfleisch (Berichte der deutschen chemischen Gesellshaft V, 1872, 587 e 985) e Dessaignes (Liebig' s Annalen supp. 2, 244) lo esperimentarono. Ma mentre essi avvertirono aumento di tensione interna, non studiarono il gaz prodottosi, reputandolo fenomeno secondario e fors'anco accidentale, epperò di poca o nessuna importanza ed occupandosi invece specialmente dello studio degli acidi isomeri che si possono ottenere e che essi hanno ottenuto in queste condizioni, quali sono il racemico ed il mesotartarico.

Digitized by Google

Azione della anidride acetica sull'acido levulinico;

nota di GAETANO MAGNANINI (1)

Negli ultimi anni è stata eseguita da diversi sperimentatori tutta una serie di sintesi di derivati tetrolici col mezzo dei chetoni ovvero degli acidi chetonici. Dall'acetofenonacetone si sono ottenuti (2) derivati corrispondenti del furfurano, del tiofene e del pirrolo, e l'acetonilacetone dà un dimetilpirrolo quando viene trattato con ammoniaca (3). Parimenti l'etere etilico dell'acido acetofenonacetoacetico (4), l'etere dietilico dell'acido diacetilsuccinico (5), e l' etere dietilico dell' acido diacetilglutarico (6) , che si ha dall' etere β bromolevulinico, reagiscono coll'ammoniaca e colle amine dando origine ad una serie di acidi pirrolcarbonici sostituiti. Anche l'etere acetonilacetoacetico di Weltner, trattato con acido cloridrico fumante, dà origine all'etere dell' acido pirotritarico (7) il quale probabilmente è un derivato del furfurano.

In relazione alle ricerche sui nuclei tetrolici, attualmente in corso in questo laboratorio, io ho fatto alcune esperienze dirette ad ottenere per sintesi nuovi derivati del furfurano. In questa Nota preliminare comunico i primi risultati ottenuti nell' azione della anidride acetica sull'acido levulinico, allo scopo di riserbarmi questo campo di studio.

L'acido acetillevulinico è stato ottenuto quasi due anni or sono da Bredt (8), il quale ha dimostrato che l' anidride acetica, alla temperatura di 100°, introduce facilmente nell'acido levulinico un acetile. Siccome però da quel tempo Bredt non si è più occupato dell'argomento, e siccome l'ordine delle idee che lo hanno guidato

(1) Lavoro eseguito nell'istituto chimico della R. Università di Padova.
(2) Paal Berl. Berichte XVII, 913; 2756; XVII, 367.
(3) Paal. ibid., XVIII, 2251.
(4) Lederer e Paal, ibid., XVIII, 2591.
(5) Knorr, Liebig's Annalen 236, 290.
(6) Berl. Berichte, XIX, 46.
(7) Paal, Berl. Berichte, XVII, 2756.
(8) Liebig's Annalen, 236, 225.

Digitized by Google

nello studio di quella reazione, è completamente diverso dal mio, ho creduto di potere liberamente proseguire le mie ricerche; 3 gr. di acido levulinico per volta vennero riscaldati con 5 volte il proprio peso di anidride acetica, in tubi chiusi, alla temperatura di 200-225°. L'aumento di pressione che si nota nei tubi dopo il riscaldamento è quasi insensibile; si distilla l'anidride acetica nel vuoto completamente, si fa bollire il residuo con acqua e si filtra bollente. Il liquido che si intorbida per raffreddamento si estrae con etere, si distilla l'etere, ed il residuo si fa bollire con acqua, scolorando con carbone animale, e si filtra bollente. La soluzione acquosa lascia cristallizzare per raffreddamento degli aghetti, i quali talvolta si dispongono in forma di mammelloni, e che cristallizzati ripetutamente dall'acqua bollente fondono a 151°,5--152°. Sottoposti all'analisi hanno dato il seguente risultato:

Gr. 0,2628 di sost. dettero gr. 0,5706 di CO_2 e gr. 0,1282 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato
C . .	59,21
H . .	5,42

da cui si calcola la formula:

$$« C_9H_{10}O_4 »$$

che richiede:

$$C = 59,34$$
$$H = 5,49$$

La nuova sostanza è un acido; arrossa la tintura di tornasole, si scioglie nei carbonati alcalini, e scioglie i carbonati alcalino-terrosi, formando i sali corrispondenti. Io ho analizzato i sali di argento e di bario; queste analisi confermano la formola $C_9H_{10}O_4$, la quale contiene un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli cioè, propabilmente, un solo carbossile.

Sale argentico $C_8H_9O_2.COOAg$

Si separa cristallino dopo poco tempo, allorchè si mescola a freddo una soluzione ammoniacale neutra dell'acido con una soluzione acquosa di nitrato di argento. Non si altera alla luce, è

Digitized by Google

pochissimo solubile nell'acqua ed ha dato all' analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2289 di sostanza dettero gr. 0,0849 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_9AgO_4$
Ag	37,10	37,37

Sale di Bario $(C_8H_9O_2.COO)_2Ba$

Questo sale si ottiene facendo bollire una soluzione acquosa dell'acido con eccesso di carbonato baritico. Quando il liquido ha reazione neutra si filtra e si concentra, dapprima a bagnomaria e finalmente nel vuoto sull'acido solforico. Dopo 24 ore si ottiene un magma cristallino che si spreme sul filtro alla pompa e si lava con poco alcoool assoluto. È una sostanza molto solubile nell' acqua, contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde solamente sopra del 110°, ed ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,4057 di sostanza seccata a 100°, perdettero a 110—120° gr. 0,0145 di acqua;

II. gr. 0,3912 di sostanza anidra dettero gr. 0,1819 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

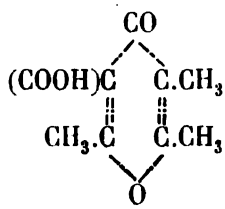
	trovato		calcolato per	
	I	II	$(C_9H_9O_4)_2Ba+H_2O$	$(C_9H_9O_4)_2Ba$
Ba	—	27,32	—	27,45
H_2O	3,57	—	3,48	—

Sulla natura chimica della sostanza $C_9H_{10}O_4$ io non posso per ora asserire nulla , se non che essa è un acido monobasico; uno studio ulteriore deciderà sulla costituzione molecolare del residuo $C_8H_9O_2$. Si possono però in via di ipotesi prendere in esame alcune formule egualmente probabili, le quali dovranno essere assoggettate ad una critica sperimentale.

La formula $C_9H_{10}O_4$ è quella di un omologo dell'acido deidroacetico. Che la sostanza in discorso possa essere invero un derivato del pirone non è assolutamente escluso; anzi se si riflette che la formazione dell'acido deidroacetico dall'etere acetoacetico è un processo ancora molto oscuro, non appare inverosimile che dall'acido levulinico, che è un omologo dell'etere acetoacetico, possa formarsi,

Digitized by Google

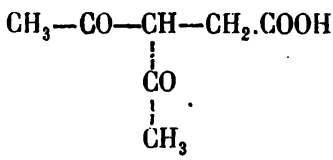
in condizioni abbastanza comparabili, una sostanza analoga all'acido deidroacetico. In questo caso la formula di costituzione dell'acido ottenuto da me potrebbe essere la seguente:



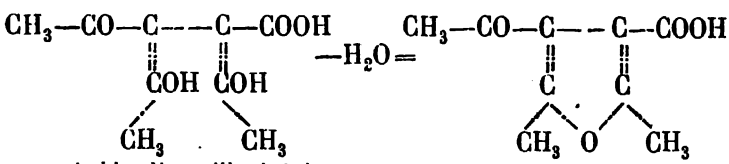
La nuova sostanza potrebbe però anche essere un derivato del furfurano. La formula $C_9H_{10}O_4$ rappresenta un acido diacetillevulinico meno una molecola di acqua:

$$C_5H_6O_3(CH_3.CO)_2 - H_2O = C_9H_{10}O_4$$

Un acido diacetillevulinico non lo si conosce, è noto invece l'acido acetillevulinico ottenuto da Bredt (1) per azione della anidride acetica a 100° sull'acido levulinico. Nulla prova però che un acido diacetilico non possa esistere; anzi se all'acido acetillevulinico di Bredt si vuol dare la costituzione



si può intendere facilmente come un secondo acetile possa sostituire un atomo di idrogeno del metilene vicino al carbossile, allorquando si riscalda l'acido levulinico con un eccesso di anidride acetica sopra 200°. In quelle condizioni un acido diacetillevulinico, nella forma desmotropica labile, dovrebbe perdere una molecola di acqua e dare un derivato del furfurano, come dall'etere dell'acido diacetilsuccinico si ottiene col mezzo dei desidratanti l'etere dell'acido carbopirotritarico:



Acido diacetillevluinico — nuova sostanza

(1) Loc. cit.

Digitized by Google

Finalmente un'altra costituzione è possibile per l'acido $C_9H_{10}O_4$; ammettendo che gli atomi vi si trovino concatenati in quella stessa guisa che Fittig (1) ammette nell'acido metronico. Questo ultimo caso, però, secondo il quale la sostanza $C_9H_{10}O_4$ sarebbe un derivato del pentametilene, è forse meno probabile.

Lo studio ulteriore dell'acido $C_9H_{10}O_4$ porterà luce sulla sua costituzione, e su di questo spero di potere fare fra non molto una comunicazione.

Nuove ricerche sui fluossimolibdati ammonici;

memoria di F. MAURO.

Delafontaine (2), nella classica Memoria sui molibdati e fluossimolibdati, dice di aver ottenuto due fluossimolibdati ammonici, uno neutro con una molecola d'acqua di cristallizzazione ($MoO_2Fl_2,2NH_4Fl,H_2O$), e l'altro acido (MoO_2Fl_2,NH_4Fl,H_2O). Dallo studio cristallografico, fatto dal Marignac (3), viene alla conclusione che il primo sale è isomorfo al corrispondente composto potassico ($MoO_2Fl_2,2KFl,H_2O$) ed il secondo isomorfo al fluossitungstato acido di ammonio (WO_2Fl_2,NH_4Fl,H_2O). Egli per stabilire la composizione chimica dei detti sali si è limitato a valutare solamente il molibdeno, senza poi pubblicare i risultati delle analisi.

Io per preparare alcuni fluossiipomolibdati (4) ho avuto bisogno del fluossimolibdato ammonico neutro che, per quanti tentativi abbia fatto, non mi è riuscito poter ottenere, secondo dice Delafontaine, *con una molecola d'acqua di cristallizzazione*. Stando così la cosa, ho creduto utile, per la storia del molibdeno, rifare lo studio chimico dei fluossimolibdati ammonici (5), i cui risultati formano l'oggetto della presente Memoria.

(1) Berl. Ber. XVIII, 2526.

(2) Arch. des sciences physiques et naturelles de Genève, t. XXX, 1867.

(3) Memoria citata.

(4) F. Mauro e R. Panebianco, Gazzetta chimica 20 maggio 1882, pag. 180.

(5) Lo studio cristallografico dei diversi composti ottenuti è stato fatto dal prof. Eugenio Scacchi.

Digitized by Google

L'analisi quantitativa dei diversi composti che m'è stato possibile ottenere è stata eseguita nella maniera seguente:

Il molibdeno è stato determinato sotto la forma di anidride molibdica, attaccando con acido solforico un peso determinato di sostanza allo scopo di scacciare l'acido fluoridrico; l'acido solforico eccedente è stato svaporato a bagno d'aria. Il residuo calcinato al rosso incipiente, con l' aggiunta di carbonato ammonico, è stato pesato.

Il molibdeno è stato anche determinato con esattezza riscaldando a bagno d'aria per diverse ore e gradatamente i diversi composti ottenuti: tutto il molibdeno rimane allora allo stato di anidride molibdica, che si pesa.

Il fluoro è stato determinato col metodo di Penfield (Chem. News, XXXIX, 179) cioè trattando la sostanza con acido solforico concentrato, in presenza di silice, e facendo assorbire il fluoruro di silicio, che si svolge, da una soluzione idro-alcoolica di cloruro potassico; si ottiene fluosilicato potassico ed acido cloridrico libero che ho determinato con una soluzione di ammoniaca $\frac{N}{10}$, servendomi come indicatore dell'alizarina.

FLUOSSIMOLIBDATO TRIAMMONICO.

$MoO_2Fl_2,3NH_4Fl$.

Si ottiene in cristalli quando si evapora a bagno maria una soluzione di molibdato ammonico ordinario sciolto in una soluzione di fluoruro di ammonio acidificata con acido fluoridrico; il fluoruro di ammonio deve trovarsi in eccesso. Questo composto si presenta in cristalli prismatici appartenenti al sistema ortorombico; la loro grossezza varia da $^1/_6$ a $^1/_8$ mm. e la lunghezza da 2 a 3 mm. Sono trasparenti, senza colore e con splendore vitreo. I cristalli studiati da E. Scacchi presentano le facce (100), (010), (110), (011) ed hanno i seguenti valori angolari 100 : 110 = 28°36′; 010 : 110 = 61°24′; 011 : $0\bar{1}1$ = 82°29′; 011 : 110 = 71°36′. Rapporto assiale: a : b : c = 0,5452 : 1 : 0,8767. Quindi questo composto non somiglia punto, per la sua forma cristallina, ad altri che hanno composizione analoga e lo stesso numero di atomi, ma che cristallizzano nel sistema monometrico in cubi od ottaedri (p. es. $ZrFl_4.3NH_4Fl$, $NbOFl_3.3NH_4Fl$, $TaOFl_3.3NH_4Fl$, $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$).

Questa sostanza si scioglie nell' acqua, la quale acquista reazione acida. A 100° non si altera; riscaldata invece a bagno d'aria

Digitized by Google

si decompone sviluppando fumi bianchi e lasciando infine un residuo di anidride molibdica. La composizione chimica risponde alla formola:

$$MoO_2Fl_2.3NH_4Fl.$$

Infatti all'analisi si sono ottenuti i seguenti risultati.

Molibdeno.

1. Sostanza gr. 0,9272 ha dato gr. 0,4840 di MoO_3 da cui si calcola gr. 0,3227 di Mo e per cento 34,80.

2. gr. 1,6870 dettero gr. 0,8806 di MoO_3, ossia gr. 0,5870 di Mo e per cento 34,80.

3. gr. 1,4750 dettero gr. 0,7730 di MoO_3 ossia gr. 0,51535 di Mo e per cento 34,94.

Ammonio.

1. gr. 1,1156 dettero gr. 0,6416 di NH_4Cl, ossia gr. 0,2159 di NH_4 e per cento 19,34.

2. gr. 1,0262 dettero gr. 0,5962 di NH_4Cl, ossia gr. 0,2005 di NH_4 e per cento 19,55.

3. gr. 1,0264 dettero gr. 0,5890 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1982 di NH_4 e per cento 19,37.

Fluoro.

1. gr. 0,6174; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 35,3, da cui si calcola gr. 0,20121 di fluoro e per cento 32,59.

2. gr. 1,0866; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 63, da cui si calcola gr. 0,3591 di fluoro e per cento 33,05.

3. gr. 0,8186; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 47,3, da cui si ha gr. 0,2696 di fluoro e per cento 32,94.

In questo composto non vi è acqua come si può dimostrare calcinandone un peso determinato con ossido di magnesio. Infatti: gr. 0,3442 hanno perduto gr. 0,0986 e per cento 28,64 (Teoria 28,15).

Digitized by Google

Riunisco nel prospetto seguente le medie dei risultati ottenuti, comparate con le quantità calcolate.

		calcolato	trovato
Mo	96	34,66	34,85
2O	32	11,55	»
5Fl	95	34,30	32,86
$3NH_4$	54	19,49	19,42
$MoO_2Fl_2;3NH_4Fl$	277	100,00	

COMPOSTO DI ANIDRIDE MOLIBDICA E FLUORURO DI AMMONIO.

$MoO_3.2NH_4Fl$.

Questo composto si ottiene facilmente per precipitazione aggiungendo ammoniaca alla soluzione del fluossimolibdato triammonico: il precipitato che si ha è bianco, polveroso, al microscopio si presenta cristallino. Per avere cristalli misurabili ho sciolto il detto precipitato a caldo in una soluzione di fluoruro di ammonio ed ammoniaca; per evaporazione all'aria libera o sull'acido solforico si depongono dapprima cristalli prismatici di $MoO_3,2NH_4Fl$ e poi cristalli ottaedrici di $MoO_2Fl_2,NH_4Fl,(NH_4)_2O$ in piccola quantità. Se si scioglie invece il precipitato nell'ammoniaca, dalla soluzione, per l'evaporazione spontanea, si depongono prima cristalli monoclini di dimolibdato ammonico idrato ($2MoO_3,(NH_4)_2O,H_2O$), del quale terrò discorso alla fine di questa Memoria, e poi si presentano cristalli prismatici insieme a degli ottaedri. Spesse volte si formano cristalli prismatici anche nel liquido da cui si era separato il precipitato prodotto dall'ammoniaca.

I cristalli del composto di cui si parla hanno la forma di tavolette rettangolari con due zone rombiche, raramente sono semplici, quasi sempre geminati e tanto in un caso come nell' altro prendono spesse volte l'aspetto dell'aragonite di Bilin; i geminati si presentano come prismi esagonali. Essi sono trasparenti, leggermente giallicci con lucentezza vitreo-adamantina.

Sistema ortorombico; a : b : c=0,57464 : 1 : 0,67705; facce osservate (010); (001); (110); (011). Angoli calcolati: 110 : $1\bar{1}0$=59°46′; 010 : 110=60°7′; 010 : 011=55°54′; 001 : 011=34°06′; 110 : 011= =73°47′. Piano di geminazione: (110). (E. Scacchi).

Questo composto con l'acqua si decompone; riscaldato a 100° non si altera affatto; a bagno d'aria sfuma il fluoruro d'ammonio e rimane come residuo anidride molibdica.

Digitized by Google

Analisi della polvere cristallina.

Molibdeno.

1. gr. 1,0302 dettero gr. 0,6768 di MoO_3, ossia gr. 0,4512 di Mo e per cento 43,80.

2. gr. 1,0172 dettero gr. 0,6752 di MoO_3, ossia gr. 0,4502 di Mo e per cento 44,27.

3. gr. 1,3017 dettero gr. 0,8671 di MoO_3, ossia gr. 0,5781 di Mo e per cento 44,41.

4. gr. 1,2470 dettero gr. 0,8266 di MoO_3, ossia gr. 0,5511 di Mo e per cento 44,19.

Ammonio.

1. gr. 0,8270 dettero gr. 0,3926 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1321 di NH_4 e per cento 15,97.

2. gr. 0,8502 dettero gr. 0,4026 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1355 di NH_4 e per cento 15,93.

Fluoro

1. gr. 0,5326; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 15,7, da cui si calcola gr. 0,0895 di fluoro e per cento 16,80.

2. gr. 0,7794; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 24,7, da cui si calcola gr. 0,1408 di fluoro e per cento 18,07.

3. gr. 0,6430; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 19,7 da cui si calcola gr. 0,1123 di fluoro e per cento 17,46.

Analisi dei cristalli:

Molibdeno.

1. gr. 0,6870 dettero gr. 0,4546 di MoO_3, ossia gr. 0,3031 di Mo e per cento 44,12.

2. gr. 0,7938 dettero gr. 0,5288 di MoO_3, ossia gr. 0,3526 di Mo e per cento 44,41.

Ammonio.

1. gr. 0,5864 dettero gr. 0,2872 di NH_4Cl, ossia gr. 0,0966 di NH_4 e per cento 16,47.

Digitized by Google

2. gr. 0,9878 dettero gr. 0,4764 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1603 di NH_4 e per cento 16,22.

Fluoro.

1. gr. 0,7292; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 21,2 da cui si calcola gr. 0,1209 di fluoro e per cento 16,58.

In questo composto non esiste acqua come viene dimostrato dalla seguente analisi. Grammi 0,2608 di sostanza, perdita dopo calcinazione con ossido di magnesio gr. 0,0642 e per cento 24,63 (Teoria 24,73).

I risultati dell'analisi conducono alla formola

$$MoO_3,2NH_4Fl$$

come si vede nel seguente specchietto :

		calcolato	trovato (polvere cristallina)	trovato (cristalli)
Mo	96	44,04	44,17	44,26
3O	48	22,02	»	»
2Fl	38	17,43	17,44	16,58
$2NH_4$	36	16,51	15,95	16,34
$MoO_3.2NH_4Fl$	218	100,00		

FLUOSSIMOLIBDATO AMMONICO NORMALE.

$$MoO_2Fl_2,2NH_4Fl.$$

Questo sale si ottiene in cristalli svaporando spontaneamente una soluzione acquosa , acida di acido fluoridrico , del composto $MoO_3,2NH_4Fl$. Esso si presenta in cristalli trasparenti, senza colore, con forte splendore vitreo, i quali all'aria si appannano. I cristalli sono sempre abbastanza grandi; si ottengono delle tavolette rettangolari lunghe sino a 18 mm. larghe 17 e spesse 4 $^1/_2$. Hanno la forma di tavolette rettangolari, forma prismatica o prismi aciculari; le dette forme si generano nelle soluzioni acide di acido fluoridrico. Faccio osservare che anche il fluossitungstato ammonico normale si presenta nello stesso modo quando si fa cristallizzare in presenza dell'acido fluoridrico (1).

(1) Vedi Marignac C., Ann. Chim. Phys. [3], 69, 1863, pag. 64-65.

Digitized by Google

Sistema ortorombico: a : b : c=0,8413 : 1 : 1,0164; facce osservate: (010); (001); (011); (201); (221). Angoli calcolati: 001 : 201 = =67°31′; 001 : 011=45°28′; 001 : 221=72°26′; 010 : 221=52°08′; 201 : 011 = 74°27′; 011 : 221 = 49°31′; 201 : 221 = 37°52′. (E. Scacchi).

È molto solubile nell'acqua e dalla soluzione per concentrazione si producono cristalli in forma tabulare con gli angoli troncati da facce di piramidi con superficie curva; le facce curve alcune volte sono estese grandemente in modo da trovarsi in unione della sola base ed in tal caso i cristalli prendono la forma di punta di lancia con contorno alquanto curvo. Questa forma cristallina è identica a quella che prende il fluossitungstato ammonico normale quando si fa cristallizzare in una soluzione acquosa.

Dallo studio cristallografico risulta il perfetto isomorfismo di questo sale col fluossitungstato e fluossiniobato di ammonio, come ci dimostra la seguente tabella:

	$MoO_2Fl_2,2NH_4Fl$	$NbOFl_3,2NH_4Fl$	$WO_2Fl_2,2NH_4Fl$
001 : 201	67°31′	67°25′	67°40′
001 : 011	45,28	45,10	45,08
001 : 012	26,56	26,42	26,40
201 : 011	74,27	74,17	74,27
001 : 221	72,26	»	72,25

Rapporti assiali dedotti:

$MoO_2Fl_2,2NH_4Fl$	a : b : c = 0,8413 : 1 : 1,0164
$NbOFl_3,2NH_4Fl$	= 0,8366 : 1 : 1,0058
$WO_2Fl_2,2NH_4Fl$	= 0,8258 : 1 : 1,0047

E. Scacchi.

Questo composto riscaldato a 100° non perde di peso; a bagno d'aria si decompone, si volatilizza fluoruro di ammonio, si svolge acido fluoridrico per l'azione dell'umidità dell' aria atmosferica e rimane come residuo tutto il molibdeno sotto forma di anidride molibdica.

Digitized by Google

Questo sale all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Molibdeno.

1. gr. 1,6350 dettero gr. 0,9802 di MoO_3, ossia gr. 0,6534 di Mo e per cento 39,96.

2. gr. 0,5172 dettero gr. 0,3108 di MoO_3, ossia gr. 0,2072 di Mo e per cento 40,06.

3. gr. 0,9628 dettero gr. 0,5776 di MoO_3, ossia gr. 0,3851 di Mo e per cento 39,99.

4. gr. 0,5494 dettero gr. 0,3294 di MoO_3, ossia gr. 0,2196 di Mo e per cento 39,96.

Ammonio.

1. gr. 1,1880 dettero gr. 0,5336 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1795 di NH_4 e per cento 15,11.

2. gr. 1,1484 dettero gr. 0,5170 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1739 di NH_4 e per cento 15,14.

3. gr. 0,7386 dettero gr. 0,3276 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1102 di NH_4 e per cento 14,92.

Fluoro

1. gr. 1,1040; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 60,7, da cui si calcola gr. 0,3460 di fluoro e per cento 31,33.

2. gr. 0,4134; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 22,7, da cui si calcola gr. 0,1294 di fluoro e per cento 31,29.

3. gr. 0,4460; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 24,2, da cui si calcola gr. 0,1379 di fluoro e per cento 30,92.

Il fluoro è stato anche determinato indirettamente calcinando la sostanza con ossido di magnesio e non con ossido di calcio, adoperato dal Marignac in casi analoghi (1). Ecco i risultati ottenuti.

Gr. 0,5630; perdita di peso dopo la calcinazione gr. 0,1250 e per cento 22,20 da cui si calcola di fluoro 30,55.

Da tutti i numeri ottenuti risulta che questo sale ha per formola

$$MoO_2Fl_2,2NH_4Fl$$

(1) Ann. Chim. Phys VIII. (4), 38.

Digitized by Google

come si vede chiaramente nel seguente prospetto.

		calcolato	trovato
Mo	96	40,00	39,99
2O	32	13,33	»
4Fl	76	31,67	31,02
$2NH_4$	36	15,00	15,06
$MoO_2Fl_2,2NH_4Fl$	240	100,00	

FLUOSSIMOLIBDATO DI AMMONIO CON MOLIBDATO DI AMMONIO.

$$2(MoO_2Fl_2,NH_4Fl,(NH_4)_2O) = MoO_2Fl_2.4NH_4Fl,(NH_4)_2MoO_4.$$

(1). Si depone anche, come ho detto innanzi, in cristalli in unione del dimolibdato ammonico da una soluzione ammoniacale di $MoO_3,2NH_4Fl$, e spesse volte dall' acqua madre del composto $MoO_3,2NH_4Fl$.

Questo sale si presenta in piccoli cristalli ottaedrici e raramente in cubo-ottaedri. Essi sono trasparenti, senza colore, con forte splendore vitreo; lasciati all'aria libera, dopo molti giorni, diventano opachi e verdastri; la forma cristallina é identica a quella del fluossitungstato di ammonio con tungstato di ammonio $2(WO_2Fl_2,NH_4Fl,(NH_4)_2O) = WO_2Fl_2,4NH_4Fl.(NH_4)_2WO_4$.

Si scioglie nell'acqua e, per svaporamento spontaneo, non si ha più lo stesso composto. Sotto l'azione del calore a 100° non si altera affatto; a bagno d'aria si decompone, rimanendo tutto il molibdeno allo stato di anidride molibdica.

I risultati analitici ottenuti sono i seguenti:

Molibdeno.

1. gr. 0,9586 dettero gr. 0,5349 di MoO_3, ossia gr. 0,3566 di Mo e per cento 37,21.

2. gr. 0,7444 dettero gr. 0,4244 di MoO_3, ossia gr. 28,29 di Mo e per cento 38,01.

3. gr. 0,9598 dettero gr. 0,5360 di MoO_3, ossia gr. 0,3573 di Mo e per cento 37,12.

(1) Questo sale si ottiene in cristalli svaporando, o sull' acido solforico o all'aria libera, una soluzione ammoniacale di fluossimolibdato triammonico.

Digitized by Google

1. gr. 1,0294 dettero gr. 0,6480 di NH_4Cl, ossia gr. 0,2190 di NH_4 e per cento 21,27.

2. gr. 0,5568 dettero gr. 0,3470 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1167 di NH_4 e per cento 20,95.

3. gr. 0,6474 dettero gr. 0,4060 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1345 di NH_4 e per cento 20,77.

Fluoro.

1. gr. 1,0428; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata cc. 38,60 da cui si calcola 0,2199 di fluoro e per cento 21,09.

La formola più semplice di questa sostanza è la seguente:

$$MoO_2Fl_2,NH_4Fl,(NH_4)_2O.$$

come si vede dalla seguente tabella:

		calcolato	trovato
Mo	96	37,65	37,45
3O	48	18,82	»
3Fl	57	22,35	21,09
$3NH_4$	54	21,18	21,00
$MoO_2Fl_2,NH_4Fl,(NH_4)_2O$	255	100,00	

DIMOLIBDATO AMMONICO.

$$2MoO_3,(NH_4)_2O,H_2O.$$

Il dimolibdato ammonico si ha per cristallizzazione sciogliendo $MoO_3,2NH_4Fl$ nell'ammoniaca. Per avere cristalli misurabili e grandi abbastanza è bene di lasciare a sè la soluzione. I cristalli sono trasparenti, senza colore, con splendore vitreo, frattura irregolare, e lasciati all'aria lungamente si appannano. Appartengono al sistema monoclino e si presentano in forma piramidale e frequentemente in tavolette poligonali con spessore rilevante; quando sono in tavolette ordinariamente sono sfigurati ed hanno l' aspetto di cristalli triclini.

Sistema monoclino; $a:b:c=0,99628:1:0,94497, \beta=72°47''41''$; facce osservate: (100), (010), (001), (011), $(10\bar{1})$, (111), $(11\bar{1})$. An-

Digitized by Google

goli calcolati: 001 : 100 = 72°48′; 001 : $\bar{1}01$ = 52°44′; 100 : $10\bar{1}$ = 54°28′; 001 : 111 = 45°13′; 111 : $11\bar{1}$ = 73°28′; 001 : $\bar{1}11$ = 61°19′; 001 : 011 = = 42°04′; 100 : 111 = 45°54′; 100 : $\bar{1}11$ = 62°34′; $11\bar{1}$: 111 = 71°32′; 111 : 011 = 31°25′; 011 : $\bar{1}11$ = 40°07′; 111 : $1\bar{1}1$ = 56°06′. (E. Scacchi).

Riscaldato a 100° per diverse ore ha perduto circa 4 per cento di peso; a bagno d'aria se ne va l'acqua e l'ammoniaca e rimane anidride molibdica.

I risultati avuti dall'analisi sono i seguenti:

Anidride molibdica.

1. gr. 0,7952 dettero gr. 0,6380 di MoO_3, ossia per cento 80,23.
2. gr. 0,8500 dettero gr. 0,6840 di MoO_3, ossia per cento 80,47.
3. gr. 1,4440 dettero gr. 1,1640 di MoO_3, ossia per cento 80,61.
4. gr. 0,4652 dettero gr. 0,3746 di MoO_3, ossia per cento 80,52.

1. gr. 0,9764 dettero gr. 0,2932 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1492 di $(NH_4)_2O$ e per cento 14,59.

2. gr. 0,9106 dettero gr. 0,2774 di NH_4Cl, ossia gr. 0,1348 di $(NH_4)_2O$ e per cento 14,69.

Dai risultati suesposti risulta che questo sale ha questa composizione:

$$2MoO_3,(NH_4)_2O,H_2O,$$

		calcolato	trovato
$2MoO_3$	288	80,45	80,46
$(NH_4)_2O$	52	14,52	14,64
H_2O	18	5,03	»
$2MoO_3,(NH_4)_2O,H_2O$	358	100,00	

Per completare queste ricerche mi resta ancora a descrivere i due composti che si hanno per l'azione dell'acido fluoridrico sul fluossimolibdato ammonico normale, uno dei quali, da una sola analisi fatta, risulterebbe avere questa formola: MoO_2Fl_2,NH_4Fl; e ciò farò subito che saranno terminate le analisi e lo studio cristallografico affidato al mio amico Eugenio Scacchi (1).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica della R. Scuola di applicazione per gl'Ingegneri in Napoli.

Digitized by Google

Ricerche sull'apiolo;

di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

In una Nota (1) presentata all'Accademia dei Lincei nella seduta del 5 febbraio scorso, abbiamo brevemente accennato agli studi da noi iniziati allo scopo di scovrire la natura chimica dell'apiolo. Poco tempo dopo la nostra pubblicazione, comparve « nei Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin » (fasc. VI, pag. 1192) un lavoro del sig. I. Ginsberg sopra lo stesso argomento, nel quale lavoro egli accenna ad alcuni derivati dell'apiolo che noi pure abbiamo ottenuto. Questa spiacevole coincidenza ci obbliga a pubblicare già ora i risultati dei nostri studî, affinchè apparisca chiara la via da noi fin qui percorsa, che pure è quella che noi intendiamo proseguire ulteriormente, perchè ci sembra la più adatta a condurci alla soluzione del problema che ci siamo proposti.

I. Comportamento dell'apiolo con la potassa alcoolica.

Von Gerichten (2) ottenne, trattando l'apiolo con potassa alcoolica, un nuovo corpo cristallizzato in squamette, di cui non determinò definitivamente la composizione; noi abbiamo perciò ripetuto le sue esperienze iniziando in questo modo i nostri studî sull'apiolo. Questo punto di partenza ci apparve tosto bene indovinato, perchè la sostanza scoperta da von Gerichten è un isomero dell'apiolo. Noi proponiamo di chiamarla perciò:

« *Isapiolo* »

Siamo ben lieti di poter constatare che anche il sig. Ginsberg ottenne nelle sue analisi numeri che conducono alla stessa conchiusione.

Per preparare l'isapiolo si riscaldano a b. m. in un apparecchio a ricadere 25 gr. di apiolo (3) con una soluzione di 50 gr. di potassa in 250 c. c. d'alcool assoluto, per 12 fino a 15 ore. Il li-

(1) Gazz. Ch. Ital. t. XVIII, 57.
(2) Berl. Ber. IX, 1477.
(3) Proveniente dalla fabbrica di E. Merck, Darmstadt.

Digitized by Google

quido giallo-bruno ottenuto, dal quale già spontaneamente si separano dei cristalli dopo alcune ore, venne versato, senza aspettare che si fosse del tutto raffreddato, in un litro d'acqua. All'intorbidamento latteo della soluzione, segue prontamento la formazione d'un precipitato, che aumenta coll'agitare, che si fa, del liquido, finchè da questo, che resta colorato in giallo, si è completamente separato il corpo solido. Si filtra, si secca il precipitato sull'acido solforico, lo si spreme fra carta per liberarlo da una materia oleosa che vi aderisce e lo si fa cristallizzare dall'alcool ordinario. Si ottengono in tal guisa tavole o squamette incolore, che fondono a 55-56° e ritornano a solidificarsi a 46°. Distillano a pressione ordinaria a 303-304° ed a pressione ridotta a 33 mm. a 189°.

Le analisi fatte con la sostanza purificata per distillazione dettero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2094 di sostanza dettero gr. 0,4966 di CO_2 e gr. 0,1250 di H_2O.

II. gr. 0,2036 di sostanza dettero gr. 0,4822 di CO_2 e gr. 0,1172 di H_2O.

In 100 parti:

	I	II
C	64,65	64,59
H	6,63	6,39

Queste cifre sono identiche a quelle che si ottengono analizzando l'apiolo, per cui l'isapiolo può avere anch'esso la formola:

$$C_{12}H_{14}O_4$$

che richiede:

C	64,86
H	6,31.

L'isapiolo è facilmente solubile nell'etere, nell' etere acetico, nell'acetone, nel benzolo, nell'acido acetico e nell'alcool bollente, ed è insolubile nell'acqua e del pari negli idrati e carbonati alcalini. Trattato su di un vetro d' orologio con acido solforico concentrato, dà una soluzione rossa che diviene bruna e sporca col riscaldamento.

Il rendimento di isapiolo è in media il 70-75 % dell' apiolo impiegato. Dalle acque madri alcaline, acquoso-alcooliche per svaporamento, e dalla carta che ha servito a spremere la materia

Digitized by Google

greggia si ottiene un corpo il quale trattato nuovamente con potassa alcoolica, dà nuove quantità di cristalli fusibili a 55-56°.

L' isapiolo deve avere, come si vedrà più tardi, una formola non minore di quella che comunemente si attribuisce all' apiolo ($C_{12}H_{14}O_4$), ed è assai probabilmente un isomero e non un polimero di questo, perchè gli si accosta assai nei punti di fusione e di ebollizione:

		Apiolo	Isapiolo
Punto di fusione		30°	55-56°
Punto di ebollizione	a pressione ordinaria	294°	304°
	a 33-34 mm.	179°	189°.

Noi abbiamo studiato parallelamente i prodotti di ossidazione dell' apiolo e dell' isapiolo e di queste esperienze trattano le seguenti pagine.

Nè l'apiolo, nè l'isapiolo danno composti con la fenilidrazina e con l'idrossilamina.

II. Ossidazione dell'apiolo col permanganato potassico in soluzione alcalina.

6 gr. d'apiolo sospesi in 600 c.c. d'acqua bollente, resa alcalina con potassa, vennero trattati, agitando energicamente il liquido, con una soluzione di 24 gr. di permanganato potassico sciolto in 950 c.c. d'acqua. L'ossidazione avviene prontamente; per ultimo si riscalda il pallone per circa un' ora a b. m. Lasciando raffreddare, assieme al precipitato manganico, si depositano pure dal liquido alcalino, che resta colorato in giallo, piccoli cristallini solubili nell'etere. Si estrae tutta la massa con questo solvente fino che esso non toglie più nulla al liquido alcalino; a questo scopo bisogna ripetere per 12-15 volte l'estrazione. Il residuo ottenuto dagli estratti eterei è una materia bianca e cristallina, che si lava sul filtro con etere; per liberarla dall'apiolo inalterato che contiene, la si scioglie in poca acqua bollente e si distilla con vapore acqueo la soluzione. Questa si converte per raffreddamento in una massa semisolida formata da piccole squamette bianche e splendenti, che dopo essere state seccate sull'acido solforico, vengono fatte cristallizzare ripetutamente dal benzolo bollente. Si ottengono così pagliette di splendore vitreo, che fondono a 122°.

Le analisi dettero i risultati seguenti, che conducono alle formole:

$$C_{12}H_{14}O_6 \text{ o } C_{12}H_{16}O_6.$$

Digitized by Google

I. gr. 0,1952 di sostanza dettero gr. 0,4032 di CO_2 e gr. 0,1118 di H_2O.

II. gr. 0,2402 di sostanza dettero gr. 0,4998 di CO_2 e gr. 0,1386 di H_2O,

III. gr. 0,2976 di sostanza dettero gr. 0,6156 di CO_2.

IV. gr. 0,2530 di sostanza dettero gr. 0,5238 di CO_2 e gr. 0,1450 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per	
	I	II	III	IV	$C_{12}H_{16}O_6$	$C_{12}H_{14}O_6$
C	56,33	56,74	56,42	56,46	56,25	56,69
H	6,36	6,41	—	6,37	6,25	5,51

Il nuovo corpo, che fonde costantemente a 122°, è poco solubile nell'etere, ed è solubile a caldo nell'alcool, nel benzolo, nell'etere acetico e nell'acqua. Per raffreddamento esso si separa quasi completamente dalle sue soluzioni in tutti questi solventi. Ha reazione neutra, non si scioglie nei carbonati nè negli idrati alcalini. Si scioglie nell' acido solforico concentrato con colorazione gialla, che per lieve riscaldamento diventa rossa e finalmente bruno-sporca.

La soluzione alcalina esaurita con etere nel modo ora descritto, viene filtrata dagli ossidi manganici e concentrata notevolmente. Essa contiene un nuovo acido, che si può estrarre acidificando con acido solforico diluito ed agitando con etere. Si ottiene, svaporando l'etere, una materia cristallina, mescolata ad una sostanza resinosa, che ne rende difficile la purificazione. Per liberarla da quest'ultima, si digerisce tutto il prodotto con poco etere, che scioglie principalmente la resina. Il residuo cristallino viene poi fatto cristallizzare dall'acqua bollente con aggiunta di nero animale. Si ottengono così piccoli aghetti bianchi, che fondono a 175°.

Il nuova acido ha, come si vedrà più tardi, la formola:

$$C_{10}H_{10}O_6.$$

ed è identico al composto di questa composizione che si ottiene dall'isapiolo, per ossidazione col camaleonte.

L'analisi dette:

gr. 0,2174 di sostanza dettero gr. 0,4252 di CO_2 e gr. 0,0938 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	53,34	53,09
H	4,79	4,43

Digitized by Google

Impiegando nell'ossidazione dell'apiolo quantità di camaleonte maggiori a quelle anzidette (p. es. 4 gr. d'apiolo e 28 gr. di permanganato potassico), non si ottiene più il composto neutro che fonde a 122°, ma solamente piccole quantità della materia acida. All'incontro ossidando l'apiolo con camaleonte in difetto (9 gr. di apiolo e 9 gr. di permanganato potassico) si forma principalmente il composto neutro e si hanno piccole traccie della sostanza acida molto impura. In quest'ultimo caso l'estratto etereo del prodotto acido ha un forte odore d'acido formico:

III. Ossidazione dell'apiolo con bicromato potassico ed acido solforico

Questa esperienza venne di già accennata nella Nota preliminare del 5 febbraio scorso. Ossidando l' apiolo con acido cromico sia in soluzione solforica che in soluzione acetica, si ottiene una sostanza neutra, che fonde a 102° e che è identica al composto che si ottiene dall'isapiolo nelle stesse condizioni. Essa ha, per ragioni che si vedranno più tardi, la formola:

$$C_{10}H_{10}O_6.$$

ed è un'aldeide.

Per preparare questo composto dall' apiolo, se ne ossidano p. es. 4 gr. con un miscuglio di 30 gr. di bicromato potassico, 30 gr. di acido solforico concentrato e 500 c.c. d'acqua. Bollendo il tutto a ricadere, si svolge anidride carbonica e si nota la presenza di vapori d'odore aldeidico. Dopo tre ore d'ebollizione l'ossidazione é compiuta, e per raffreddamento si separano gli aghetti della nuova sostanza. Il liquido, che contiene ancora dell' apiolo inalterato, viene liberato da questo per distillazione con vapore acqueo ed assieme all'apiolo passano piccole quantità d'un acido volatile. Filtrando la soluzione cromica, che resta indietro, si ottiene la nuova sostanza, che non essendo del tutto insolubile viene estratta con etere. Il rendimento ammonta 20 % dell' apiolo impiegato.

Il composto fusibile a 102° viene purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito.

Le analisi dettero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1822 di materia dettero gr. 0,3838 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

Digitized by Google

II. gr. 0,2268 di materia dettero gr. 0,4754 di CO_2 e gr. 0,1006 di H_2O.

III. gr. 0,1928 di materia dettero gr. 0,4040 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{10}H_{10}O_5$ (1)
	I	II	III	
C	57,44	57,16	57,15	57,14
H	4,95	4,93	4,91	4,76

L'ulteriore descrizione di questo corpo verrà fatta più tardi.

IV. Ossidazione dell'isoapiolo con permanganato potassico.

L'isapiolo dà per ossidazione con permanganato potassico principalmente l'acido già menzionato, che fonde a 175° ed il composto neutro che fonde a 102°.

L'operazione venne eseguita ossidando 8 gr. d'isapiolo sospesi in 800 gr. di acqua bollente, con una soluzione, fatta a caldo, di 32 gr. di camaleonte in 1600 c.c. d'acqua. Agitando fortemente la mescolanza la reazione avviene prontamente e si compie, riscaldando a b. m. per circa un'ora. Il liquido soprastante al precipitato manganico si scolora completamente, e tutto il contenuto del pallone viene estratto con etere. Dopo 5 o 6 agitazioni l' esaurimento è completo, e gli estratti eterei svaporati lasciano un residuo non molto abbondante, che fonde fra 50 è 55°. Cristallizzando però il prodotto frazionatamente dall'alcool, si riesce ad ottenere dalle prime frazioni l'isapiolo, rimasto inalterato, con tutti i suoi caratteri, mentre invece le ultime contengono piccole quantità del composto aldeidico che fonde a 102°.

La soluzione alcalina esaurita con etere venne filtrata, concentrata ed acidificata con acido solforico diluito. Si ottiene subito un precipitato giallo polverulento che si deposita facilmente e che venne filtrato e lavato. Dal liquido si possono ottenere delle altre quantità di questa sostanza per estrazione con etere. Il precipitato e l' estratto etereo vennero entrambi fatti cristallizzare ripetuta-

(1) Nella Nota citata avevamo assegnato, in via provvisoria, a questo composto la formola $C_{12}H_{12}O_6$, per ragioni che sono facili ad intendersi, la quale naturalmente richiede gli stessi numeri della formola $C_{10}H_{10}O_5$.

Digitized by Google

mente dall'acqua bollente, aggiungendo carbone animale. Si ottengono per raffreddamento piccoli aghetti che fondono a 175°, e che sono la stessa sostanza, che si forma in quantità più piccola dall'apiolo per ossidazione con camaleonte.

Questo acido che noi chiameremo

Acido apiolico

ha la formola $C_{10}H_{10}O_6$, come lo dimostrano le analisi dei suoi sali argentico e calcico.

Esso dette all'analisi:

Gr. 0,2048 di materia diedero gr. 0,3988 di CO_2 e gr. 0,0842 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	53,11	53,09
H	4,56	4,43.

L'acido apiolico è solubile nell'etere, nell'alcool bollente, nell'acido acetico glaciale, nel benzolo e nell'etere acetico, poco solubile nell'acqua bollente. Da quest'ultimo solvente si separa quasi completamente per raffreddamento.

Il *sale argentico* [$C_{10}H_9O_6Ag$] si ottiene in forma d'un precipitato bianco formato da lunghi aghi, trattando con nitrato d'argento la soluzione neutra dell'acido nell'ammoniaca.

L'analisi dette:

I. gr. 0,3982 di materia dettero gr. 0,1284 di argento.

II. gr. 0,2932 di materia dettero gr. 0,3866 di CO_2 e gr. 0,0732 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9AgO_6$
	I	II	
C	—	35,96	36,04
H	—	2,77	2,70
Ag	32,24	—	32,43.

Il *sale calcico* [$(C_{10}H_9O_6)_2Ca$], ottenuto saturando una soluzione acquosa dell'acido con carbonato calcico puro, forma cristalli prismatici splendenti, che non perdono di peso se vengono seccati

Digitized by Google

sull'acido solforico ed a 120°. gr. 0,2550 di materia seccata a 120° dettero gr. 0,0688 di $CaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{18}O_{12}Ca$
Ca	7,94	8,16

L'etere metilico [$C_{10}H_9(CH_3)O_6$] ottenuto riscaldando il sale argentico con joduro metilico a 100° in un tubo chiuso, esaurendo poi la massa con etere e cristallizzando il prodotto ottenuto dall'acqua bollente, forma aghi bianchi che fondono a 71-72°.

L'analisi dette:

Gr. 0,1890 di sostanza diedero gr. 0,3818 di CO_2 e gr. 0,0884 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	colcolato per $C_{10}H_9(CH_3)O_6$
C	55,09	55,00
H	5,19	5,00

L'etere metilico dell'acido apiolico è solubile nell'etere, alcool ed acido acetico glaciale; poco solubile nell'acqua, da cui si separa per raffreddamento in aghi bianchi.

L'acido apiolico dà inoltre, in forma di sale ammonico, in soluzione neutra, mediocremente concentrata, le seguenti reazioni:

Con *cloruro calcico*: in principio una soluzione incolora, che per sfregamento con una bacchetta di vetro dà subito degli aghi bianchi.

Con *solfato di magnesio*: una soluzione incolora, che non dà precipitato.

Con *cloruro baritico:* una soluzione incolora, che con lo sfregamento dà subito un precipitato d'aghi bianchi, lunghi.

Con *solfato di zinco*: subito un precipitato bianco.

Con *solfato di cadmio*: subito un precipitato bianco.

Con *solfato di rame*: un precipitato azzurro chiaro o aghetti raggruppati in forma di mammelloncini.

Con *nitrato di cobalto*: dopo lungo sfregamento aghi rosei chiari.

Con *nitrato di nickel*: dopo lungo sfregamento aghi.

Con *cloruro ferrico*: un precipitato rossobruno caseoso.

Con *cloruro mercurico*: dopo lungo sfregamento un precipitato bianco caseoso.

Digitized by Google

L'acido apiolico non si combina colla fenilidrazina, l'amalgama di sodio in soluzione alcalina non l'altera. Fondendolo con potassa si ottiene acido acetico ed ossalico. Con acido jodidrico a 100° dà joduro metilico o etilico.

Il rendimento da 8 gr. di isapiolo è in media di 3 gr. di acido. Impiegando un eccesso di camaleonte (8 gr. di isapiolo e 45 gr. di permanganato) non si ottiene che acido acetico ed ossalico.

V. Ossidazione dell'isapiolo con bicromato potassico ed acido solforico.

L' isapiolo dà per ossidazione con acido cromico il composto $C_{10}H_{10}O_5$, che come si vedrà non è altro che l'aldeide apiolica corrispondente all'acido apiolico or descritto.

L'ossidazione dell'isoapiolo venne eseguita in un apparecchio a ricadere munito d'un imbutino a robinetto; si fa gocciolare lentamente nel pallone, ove trovasi l'isapiolo, un miscuglio formato da 10 grammi di bicromato potassico e 200 grammi d' acido solforico diluito (1 a 10). La reazione avviene prontamente mentre si sviluppano copiosamente vapori di aldeide acetica. Dopo tre ore d'ebollizione la reazione è compiuta. Si distilla il contenuto del pallone con vapore acqueo e si prolunga l' operazione fino che il distillato non ha più reazione acida. Questo contiene piccole quantità dei cristallini della sostanza $C_{10}H_{10}O_5$ ed *acido acetico*. Si satura con carbonato sodico e si estrae con etere per eliminare il composto fusibile a 102°. Il liquido acquoso viene concentrato e distillato con acido solforico. Il prodotto ottenuto, neutralizzato esattamente con carbonato sodico e concentrato, venne precipitato frazionatamente con nitrato d'argento. Il sale argentico venne cristallizzato alcune volte dall'acqua, da cui si separa in forma di lunghi aghi. L'analisi dette il seguente risultato.

Gr. 0,3262 di materia dettero gr. 0,2104 d'argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64,50	64,66

Il prodotto dell'ossidazione dell'isapiolo con acido cromico, liberato nel modo ora descritto dall' acido acetico, per distillazione con vapore acqueo, venne filtrato ancor caldo per eliminare alcune sostanze resinose. Per raffreddamento si separano copiosamente pic-

Digitized by Google

coli aghetti bianchi, che si purificano facendoli cristallizzare dall'alcool diluito. Fondono a 102° e sono del tutto identici alla sostanza ottenuta dall'apiolo con lo stesso reattivo.

L'analisi dette:

Gr. 0,2156 di sostanza produssero gr. 0,4538 di CO_2 e gr. 0,0976 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_5$
C	57,40	57,14
H	5,03	4,76

Il composto $C_{10}H_{10}O_5$ è come dimostreremo più tardi
l'aldeide dell'acido apiolico

perchè si combina col bisolfito sodico, dà una aldossima e si converte per ossidazione nell'acido apiolico già descritto.

L'aldeide apiolica è poco solubile nell'acqua. del pari si scioglie difficilmente nell'etere petrolico, facilmente invece nell'alcool, nell'etere, nel solfuro di carbonio, nell'acido acetico e nel benzolo; da questo solvente si separa in forma di aghi lunghi e splendenti. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazioue gialla intensa; col riscaldamento la soluzione prende un colore verde oliva e per aggiunta d'acqua si separano fiocchi bruni.

Il rendimento d' aldeide apiolica è più abbondante partendo dall'isapiolo che dall'apiolo. Da due grammi del primo se ne ottengono 0,7 di aldeide, il che corrisponde al 35 %.

Essendo stabilita per mezzo delle analisi dei sali, la formola dell'acido apiolico ne viene di conseguenza, che l'aldeide corrispondente abbia la formola $C_{10}H_{10}O_5$ e non la formola $C_{12}H_{12}O_6$, come avevamo ammesso nella nostra Nota preliminare, già citata, nè altra più semplice. Ora siccome l'aldeide in questioni si forma per ossidazione dell'isapiolo assieme ad aldeide acetica ed acido acetico, ne segue che l'isapiolo deve avere una formola contenente due atomi di carbonio di più dell' acido apiolico e dell' aldeide apiolica, cioè

$$C_{12}H_{14}O_4$$

che è, come s'è detto più sopra, con molta probabilità anche la formola dell'apiolo.

Digitized by Google

Sull'aldeide apiolica e sull'acido apiolico;

di G. CIAMICIAN e P. SILBER

Diamo nella presente Nota la descrizione ulteriore delle proprietà e del comportamento chimico dell' acido apiolico e dell' aldeide apiolica, che, come abbiamo dimostrato nella Nota precedente, si ottengono per ossidazione dell'apiolo e dell'isapiolo.

I. Aldeide apiolica [$C_{10}H_{10}O_5$].

Il composto della formola soprascritta, che fonde a 102°. manifesta la sua natura aldeidica, perchè si combina col bisolfito sodico. A freddo non si combina con questo reattivo, perchè può venire estratto, completamente inalterato, dall'etere; se si riscalda, la combinazione avviene con forte sviluppo di calore e per raffreddamento si separano lamelle larghe, striate della *combinazione bisolfitica dell' aldeide apiolica.* Bollendo questi cristalli con una soluzione concentrata di carbonato sodico, si ottiene un liquido, da cui l' etere estrae il composto $C_{10}H_{10}O_5$ ripristinato, che fonde a 102°.

L'*apiolaldossima* [$C_{10}H_{10}O_4.NOH$] si ottiene trattando l'aldeide apiolica con idrossilamina in soluzione alcalina. 1 gr. di aldeide, sciolta in 40 c.c. d'alcool a 92 %, venne trattata con 1 gr. di cloridrato di idrossilammina ed 1 gr. di carbonato sodico sciolto in 5 c.c. d'acqua. La reazione incomincia subito e si manifesta col separarsi di croste cristalline formate da aghi bianchi. Si bolle per circa un'ora a ricadere a b. m., per rendere completa la reazione, si svapora indi l'alcool a b. m. e si estrae il residuo sciolto nell'acqua, con etere. Il composto così ottenuto, cristallizzato alcune volte da poco alcool, forma aghi lunghi e bianchi, che fondono a 160-161° e che dettero all'analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,2820 di materia produssero gr. 0,5516 di CO_2 e gr. 0,1374 di H_2O.

II. gr. 0,2308 di materia svolsero 12,5 c.c. d' azoto misurato a 15° e 753 mm.

Digitized by Google

In 100 parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{10}H_{11}NO_5$
C	53,35	—	53,33
H	5,41	—	4,89
N	—	6,28	6,22

L'apiolaldossima è facilmente solubile nell'etere, nell'etere acetico, nell'acido acetico e nell'alcool bollente, nell'acqua bollente è poco solubile e si separa per raffreddamento quasi completamente dalla soluzione.

Scaldando l' aldossima con anidride acetica, si ottengono per lento raffreddamento grossi cristalli di splendore vitreo, che fondono a 129° e che stiamo presentemente studiando.

L' apiolaldossima ed il suo derivato acetilico, come pure la stessa aldeide apiolica, danno con acido solforico un'intensa colorazione gialla, che col riscaldamento diviene verde oliva.

Con la fenilidrazina l'aldeide apiolica dà probabilmente un fenilidrazone, che abbiamo ottenuto dalla soluzione acetica per precipitazione con acqua in forma d'un precipitato resinoso.

1 *Ossidazione dell'aldeide apiolica con permanganato potassico in soluzione alcalina.*

Le reazioni suaccennate dimostrano la natura aldeidica del composto che fonde a 102°, esso si manifesta in modo evidente quale aldeide dell'acido apiolico, perchè può essere facilmente trasformato in quest'ultimo composto per ossidazione col camaleonte.

Ad 1 gr. di sostanza sospesa in 100 c.c. d'acqua bollente, resa alcalina con un po' di potassa, venne aggiunto un gr. di permanganato potassico sciolto in 50 c.c. d'acqua. L' ossidazione avviene prontamente ed il prodotto ottenuto contiene soltanto minime quantità di aldeide inalterata, che si estrae con etere. Il liquido alcalino filtrato dagli ossidi manganici e convenientemente concentrato dà con acido solforico diluito un precipitato di piccoli aghetti bianchi, che dopo due cristallizzazioni dall'acqua bollente fondono a 175° e sono in tutto identici *all'acido apiolico*, ottenuto per ossidazione dell'apiolo e dell'isapiolo in soluzione alcalina.

L' analisi venne a confermare la composizione dell' acido ottenuto:

Digitized by Google

Gr. 0,2066 di sostanza dettero gr. 0,4018 di CO_2 e gr. 0,0902 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	53,04	53,09
H	4,85	4,43

La quantità d'acido apiolico così ottenuto corrisponde stechiometricamente a quella dell'aldeide impiegata.

2. *Azione dell'acido nitrico sull'aldeide apiolica.*

Trattando l'aldeide apiolica in soluzione acetica con acido nitrico, si ottiene facilmente un composto nitrico, di cui non abbiamo ancora compiuto lo studio, che intendiamo proseguire alacremente, perchè questo corpo ci sembra adatto a recare luce sulla natura del nucleo fondamentale dell'apiolo, che è senza dubbio di natura aromatica.

Un grammo di aldeide apiolica sciolta in 10 c.c. d'acido acetico glaciale, venne introdotta a poco a poco in 40 gr. d'acido nitrico (d=1,35) raffreddato con acqua. La soluzione nitrica si colora in giallo ed agitando sviluppa prodotti gassosi. Finita l' effervescenza cominciano, dopo breve tempo (10-15 minuti), a separarsi dal liquido aghetti gialli, che dopo una mezz'ora lo convertono in una massa semisolida.

Il prodotto venne versato nell' acqua, filtrato , lavato e fatto cristallizzare dall' alcool. Si ottengono aghi gialli che fondono a 137-138°.

Le analisi dettero i seguenti numeri, che sembrano condurre alla formola

$$C_7H_7NO_5$$

a cui però non corrispondono troppo esattamente:

I. gr. 0,2660 di sostanza dettero gr. 0,4498 di CO_2 e gr. 0,0928 di H_2O.

II. gr. 0,2552 di sostanza dettero gr. 0,4332 di CO_2 e gr. 0,0948 di H_2O.

III. gr. 0,2780 di sostanza dettero gr. 0,4696 di CO_2 e gr. 0,0980 di H_2O.

IV. gr. 0,1148 di sostanza svolsero 7 c.c. d'azoto misurato a 7° e 761 mm.

Digitized by Google

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_7H_7NO_5$
	I	II	III	IV	
C	46,12	46,29	46,07	—	45,40
H	3,88	4,13	3,92	—	3.78
N	—	—	—	7,40	5,57

Il nuovo composto è del tutto diverso da quello ottenuto da von Gerichten (1) e da Ginsberg (2) dall'isapiolo.

Trattando il composto nitrico or descritto in soluzione alcoolica con stagno ed acido cloridrico, risulta un liquido rosso, da cui si ottiene per trattamento con potassa e successiva estrazione con etere un composto amidato, che cristallizza dell'alcool in aghi gialli. Esso si scioglie negli acidi minerali con colorazione rossa, e dà un cloroplatinato. Ci riserbiamo di fare fra breve ulteriori comunicazioni su questo alcaloide.

II. Acido apiolico [$C_{10}H_{10}O_6$].

L' acido apiolico, che si ottiene per ossidazione dell' apiolo e dell'isapiolo col camaleonte in soluzione alcalina, e che si forma anche per ossidazione dell' aldeide apiolica, con lo stesso reattivo, perde in certe condizioni abbastanza facilmente una molecola di anidride carbonica per trasformarsi in una sostanza neutra, che noi proponiamo di chiamare provvisoriamente:

Apione [$C_9H_{10}O_4$],

fino a che la sua natura chimica non sarà definitivamente messa in chiaro.

Scaldando 3 gr. di acido apiolico con 45 c.c. d'acido solforico diluito (1 a 3) in un tubo chiuso, a 130-140° per cinque ore, si nota dopo il riscaldamento nell'aprirlo un abbastanza abbondante sviluppo di anidride carbonica. Il contenuto del tubo, che è formato da un liquido bruno e da croste cristalline, venne distillato con vapore acqueo. Passa una sostanza molto volatile, che si depone nel distillato in forma di aghetti bianchi, ed il residuo contiene

(1) Berl. Ber. IX, 1477.
(2) Ibid. XXI, 1192.

Digitized by Google

una massa nerastra e resinosa, da cui si può estrarre in piccola quantità l'acido rimasto inalterato.

Il composto volatile venne separato dall'acqua e fatto cristallizzare dall'alcool acquoso. Fonde costantemente a 79°.

Le analisi condussero alla formola sopra scritta:

I. gr. 0,1142 di sostanza dettero gr. 0,2492 di CO_2 e gr. 0,0630 di H_2O.

II. gr. 0,2024 di sostanza dettero gr. 0,4410 di CO_2 e gr. 0,1038 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{10}O_4$
	I	II	
C	59,51	59,42	59,34
H	6,13	5,69	5,49

L'apione ha reazione neutra, è solubile nell'etere, nell' etere acetico, nell'acido acetico e nell'alcool bollente ed è insolubile nell'acqua. Il suo vapore ha un odore aromatico aggradevole.

Sembra che distillando il sale baritico dell' acido apiolico con calce o barite si ottengano prodotti diversi dall'apione.

Noi continuiamo lo studio di questa interessante sostanza; che costituisce, senza dubbio, il nucleo fondamentale dell'apiolo e dei suoi derivati.

Per ultimo accenneremo ancora che l'acido apiolico e così pure l'aldeide apiolica danno per trattamento con bromo, in soluzione acetica, lo stesso composto bromurato che fonde a 99-100° e che sembra essere un *Bibromoapione*.

Le analisi dettero per il composto ottenuto dall'acido apiolico 46,75 % e per quello avuto dall'aldeide apiolica 47,14 % di bromo. Un bibromoapione richiederebbe 47,01 % di bromo.

Il composto bromurato dà come lo fanno in genere tutti i derivati dell' apiolo, con acido solforico concentrato, una colorazione caratteristica. Scaldandolo con acido solforico, appena lievemente, si ottiene una bellissima tinta azzurra, che col ulteriore riscaldamento diventa violetta intensa e poi brunastra.

Gli studi ulteriori faranno luce sulla natura dell'apione e dei suoi derivati.

Digitized by Google

III. Considerazioni sulla costituzione dell'apiolo e dell'isapiolo

Comparando le formole dell'acido apiolico, dell'aldeide apiolica e dell'apione, con quella dell'apiolo e dell'isapiolo

$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{10}O_6$	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_9H_{10}O_4$,
apiolo e isapiolo	acido apiolico	aldeide apiolica	apione

si nota che in tutti questi composti è contenuto il nucleo fondamentale dell'apione, l'acido apiolico e l'aldeide apiolica si possono per tanto considerare come derivati dell'apione:

$C_9H_9O_4$	$C_9H_9O_4$
⁞	⁞
COH	COOH
aldeide apiolica	acido apiolico o acido apioncarbonico.

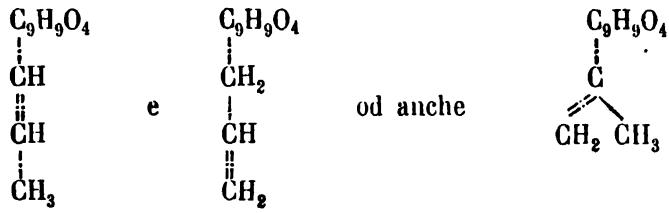
Comparando infine direttamente la formola dell'apiolo e dell'isapiolo con quella dell'apione, risulta che quest'ultimo differisce dai primi per contenere un idrogeno invece di un gruppo C_3H_5. Se si considera che il residuo allilico molto spesso si riscontra nei composti organici naturali e specialmente in quelli che si ottennero dalle umbellifere e se si tiene conto del fatto che l'apiolo e l'isapiolo danno per ossidazione un acido monocarbossilico, l' apiolico, si può come prima ipotesi ammettere, che il residuo C_3H_5 sia contenuto in questi composti in forma di un' unica catena laterale , che cioè apiolo ed isapiolo sieno due *propenilapioni* isomeri della formola:

$$\begin{array}{c} C_9H_9O_4 \\ \vdots \\ C_3H_5 \end{array}$$

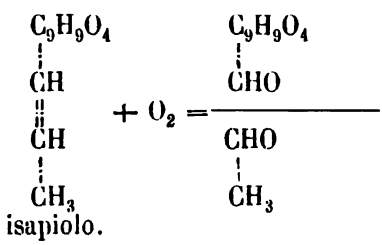
Se si considera infine che tanto l'apiolo che l'isapiolo danno gli stessi prodotti di ossidazione (acido ed aldeide apiolica) , (non tenendo conto per ora del composto neutro ottenuto soltanto dall'apiolo col camaleonte, che fonde a 122° e che contiene certo lo stesso numero d'atomi di carbonio che esistono nell'apiolo) si arriva alla conclusione, che l'isomeria delle due sostanze risiederà

Digitized by Google

probabilmente appunto nella costituzione del residuo C_3H_5. L'apiolo e l'isapiolo potrebbero avere perciò le formole:



Dando p. es. all'isapiolo la prima di queste formole si spiega molto elegantemente la sua scissione per ossidazione con l'acido cromico in aldeide apiolica ed acetica:



Sulla natura dell'apione, non si possono fare presentemente che delle congetture, che devono essere considerate come lo schema che ci servirà di guida nelle ricerche che presentemente ci occupano.

Se si tiene conto dei seguenti fatti: che l'apiolo e l' isapiolo sono composti indifferenti insolubili nei carbonati ed anche negli idrati alcalini, che non danno ne idrazoni, ne ossime; che l'acido apiolico non dà per ossidazione ulteriore che acido acetico ed ossalico; che l'apione è del pari un corpo neutro molto volatile e di odore aromatico aggradevole ed in fine che il nucleo apionico per la facilità con cui dà composti nitrici è assai probabilmente di natura aromatica, si viene alla conchiusione:
che l' apione è probabilmente un etere d' un fenolo poliatomico che non contiene catene laterale unite direttamente al carbonio aromatico (1).

(1) Quasi involontariamente si è tentati, dopo quanto s'è esposto, a supporre che l'apione possa avere la seguente costituzione:

$C_6H_2\left\{\begin{matrix}O\\O\\(OCH_3)_2\end{matrix}\right\}CH_2$, l'apiolo e l'isapiolo avrebbero per conseguenza la formola

Digitized by Google

Queste considerazioni noi le esponiamo con la massima riserva e speriamo di potere in breve tempo trovare in una nuova serie di fatti la confermazione dei nostri concetti. A questo scopo ci riserbiamo l'ulteriore studio dei prodotti d'ossidazione dell'apiolo ed isapiolo e dei loro derivati.

APPENDICE

In seguito alle note proprietà terapeutiche dell'apiolo, abbiamo invitato i sigg. dottori Francesco Cervellin e Felice Lussanna, assistenti alla Clinica Medica di Padova, diretta dal ch. sig. prof. A. De Giovanni, di volere intraprendere alcuni studî sulle proprietà fisiologiche e terapeutiche dell'Isapiolo, nella speranza che questo composto potesse avere un'azione più efficace e più vantaggiosa dell'apiolo naturale. Ecco quanto i due egregi giovani clinici vollero cortesemente comunicarci. « L'Isapiolo ha un'azione sul si-« stema vasomotorio. A piccole dosi 0,2-0,4 gr., somministrato per « la via digestiva, si ottiene mezz'ora od un'ora dopo l'ingestione, « eccitazione cardiaca con polso valido ed espanso; a dosi mag-« giori, 0,6-0,8 gr., polso dicroto, che persiste a lungo, per pa-« recchi giorni, anche dopo la sospensione del preparato, se que-« sto prima lo si era somministrato per varî giorni; a questo fa « talvolta seguito aritmia cardiaca ed irregolarità del polso.

« L'isapiolo porta come l'apiolo naturale un senso di calore al « capo e passeggiero esilaramento. Le dosi ripetute danno disturbi « digestivi, dolore e peso allo stomaco, inappetenza, qualche dolore « di ventre, dolor di capo e perfino febbre. Non dette nessun re-« sultato come emmenagogo, e diede pure resultato negativo in un « malarico ».

$C_6H\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}CH_3$, $(OCH_3)_2$, C_3H_5, e sarebbero come si vede sostanze analoghe al *safrolo* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}CH_2$, C_3H_5. (Vedi Berl. Ber. XIX, 1098).

Digitized by Google

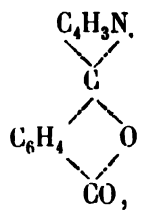
Sopra alcuni derivati della pirrolenftalide;

di FRANCESCO ANDERLINI.

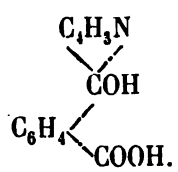
Fra i derivati del pirrolo e quelli del benzolo furono riscontrate molte analogie circa la loro genesi e costituzione come venne posto in evidenza dal prof. Ciamician nella sua Monografia sui composti del pirrolo (1).

Tuttavia la sostituzione dell' idrogeno nei due nuclei non si ottiene con eguale facilità, anzi, per quanto lo stesso prof. Ciamician potè intravedere (2), il pirrolo, in via generale, offre minore resistenza e permette di introdurre nella sua molecola altri elementi o radicali con maggiore facilità che il benzolo. Scopo precipuo del presente lavoro si è appunto di contribuire a dilucidare questo punto.

Uno dei composti che parve dovesse prestarsi sufficientemente a tale dimostrazione per la sua stabilità e resistenza al calore, è la pirrolenftalide



ottenuta da Ciamician e Dennstedt (3) per l' azione dell' anidride ftalica sul pirrolo. Questi chimici studiarono il suo modo di comportarsi colla potassa, la quale la trasforma nell'acido pirrolenfenilcarbinol-o-carbonico



(1) *Il pirrolo ed i suoi derivati.* Acc. dei Lincei. Ser. 4ª, vol. IV, 1887.
(2) Ibid.
(3) Acc. L. M. XIX, (1883-84).

Digitized by Google

La costituzione della pirrolenftalide ammessa da Ciamician e Dennstedt non è stata dimostrata in modo assoluto, ma apparisce probabile da tutto il suo modo di comportarsi.

Io ho cercato di ottenere un composto idrazinico della pirrolenftalide, perchè in questi ultimi tempi è stato dimostrato (1), che anche i lattoni, come p. es. la ftalide, reagiscono con la fenilidrazina.

La pirrolenftalide però non si combina con questo reattivo, e non ottenni nessun risultato con la fenilidrazina nè direttamente nè in presenza di acido acetico.

L' acido pirrolenfenilcarbinol-o-carbonico si trasforma per riscaldamento nell'anidride da cui deriva. Io ho voluto studiare il comportamento di un sale di tale acido, perchè in questo caso la formazione dell'anidride non è più possibile.

La pirrolenftalide venne sciolta nella potassa concentrata, a caldo, e poi, dopo eliminata tutta l'acqua, venne mescolato il residuo con circa 10 volte il suo peso di carbonato potassico, il miscuglio introdotto in una stortina e scaldato in bagno di lega metallica oltre i 360°. Distillò un liquido i cui vapori coloravano vivamente un fuscello d'abete, accompagnato da altro liquido che presentava le proprietà del benzolo.

Azione del bromo in soluzione alcalina sull'acido pirrolenfenilcarbinol-o-carbonico.

La pirrolenftalide venne sciolta nella potassa a caldo, e prima del raffreddamento fu aggiunto un eccesso di bromo rapidamente. Il liquido reso alcalino venne agitato con etere, il quale estrasse un corpo insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, che si colorava in verde scuro coll'acido solforico, instabile e contenente bromo; possedeva infine tutte le proprietà che offre il *tetrabromopirrolo* col quale fu confrontato.

Il liquido acquoso ed alcalino fu trattato con acido solforoso fino a reazione acida ed esso pure agitato con etere. Il residuo lasciato dall'estratto etereo presentava l'aspetto *dell'acido ftalico*, col quale del resto fu identificato coi dati dell' analisi del sale d' argento, colla formazione della fluoresceina, scaldandolo colla resorcina ed acido solforico, e col suo punto di fusione.

L'acido pirrolenfenilcarbinol-o-carbonico si scinde dunque per

(1) W. Wislicenus, Ber. deut. chem. Gesell. XX, 401.

Digitized by Google

l'azione del bromo in soluzione alcalina in *tetrabromopirrolo ed acido ftalico*. Questa reazione ha servito per riconoscere la posizione del bromo e del residuo nitrico nei prodotti di sostituzione della pirrolenftalide.

Bibromopirrolenftalide.

Sopra 2 grammi di pirrolenftalide, sciolta in 15 grammi di ac. acetico glaciale, furono fatti agire a caldo 8 grammi di bromo versato a piccole porzioni ed agitando. Per raffreddamento si separarono dei cristalli fortemente colorati in bruno, che furono liberati dal liquido madre il più che fu possibile ed indi fatti cristallizzare dall'alcool. Si ottennero in tal guisa circa gr. 1,3 di prodotto fondente a 198°. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcole bollente il punto di fusione rimase fisso a 199°.

Una determinazione di bromo nella sostanza seccata sull'acido solforico nel vuoto condusse ai risultati seguenti:

Gr. 0,2188 diedero gr. 0,2314 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_5Br_2NO_2$
Br	45,00	45,07

La bibromopirrolenftalide fatta cristallizzare dall'alcool si presenta in piccoli aghi disposti a fascetti, di un bel colore giallo vivo; disseccati formano una massa dall'aspetto della seta. È insolubile nell'acqua, solubile con difficoltà nell'alcool anche a caldo, pochissimo a freddo e così nell'etere. Coll'acido solforico concentrato produce una bella colorazione rosso-viva.

Mononitropirrolenftalide.

L'acido nitrico concentrato scioglie la pirrolenftalide con grande facilità dando origine ad un nitroderivato. Per prepararlo si procede nel modo seguente. Si scioglie la pirrolenftalide, introducendola a poco a poco, in un eccesso di acido nitrico concentrato, e si precipita con acqua. Si separa un precipitato fioccoso giallognolo, che si raccoglie su di un filtro e si lava con acqua per liberarlo dall'acido. La massa seccata si scioglie nell' alcool caldo, bollendo coll'aggiunta di carbone animale. La soluzione filtrata abbandona pel raffreddamento degli aghi giallognoli, che si fanno ripetutamente cristallizzare dall'alcool per depurarli.

Digitized by Google

Analizzato condusse ai risultati che corrispondono con la formola

$$C_{12}H_6(NO_2)NO_2$$

I. gr. 0,2500 diedero gr. 0,5700 di CO_2 e gr. 0,0618 dl H_2O.

II. gr. 0,1940 svolsero 19 c. c. di azoto misurato a 11°,5 e 756,7 mm.

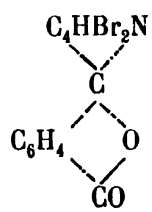
	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{12}H_6(NO_2)NO_2$
C	59,79	—	59,50
H	2,64	—	2,48
N	—	11,62	11,57

Questo composto è poco solubile nell'alcool caldo, quasi insolubile in quello freddo, appena solubile nell'etere caldo, insolubile nell'acqua. Dalla soluzione alcoolica calda si deposita pel raffreddamento in aghi minutissimi disposti in gruppi a guisa di ventaglio.

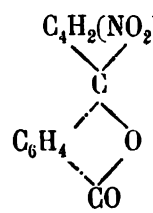
La riduzione con stagno ed acido cloridrico fornì delle materie amorfe, che non vennero però studiate ulteriormente.

Tanto il bromo che il nitroderivato sotto l'influenza del bromo in presenza di potassa si decompongono formando acido ftalico. Per constatare questo fatto si scioglie sia il bromocomposto sia il nitroderivato nella potassa a caldo, e prima che la soluzione si raffreddi, si aggiunge del bromo goccia a goccia. Quando il liquido si è raffreddato, si acidifica con acido solforoso e si estrae con etere. La soluzione eterea abbandona, per l'evaporazione, delle squamette più o meno colorate, che si rendono bianche per ripetute cristallizzazioni. L'identità dell'acido ottenuto dai due derivati della pirrolenftalide con l'acido ftalico, fu rilevata seguendo il modo indicato più sopra.

Dalla formazione di acido ftalico dalla *nitropirrolenftalide* e dalla *bibromopirrolenftalide* con ipobromito potassico risulta evidente, che nei due composti, il bromo ed il residuo nitrico si trovano nel nucleo pirrolico e non nell'aromatico. Le formole di questi due composti sono pertanto



e



Digitized by Google

I fatti qui esposti contribuiscono a dimostrare la maggiore facilità di sostituzione degli atomi di idrogeno del nucleo del pirrolo in confronto di quelli del nucleo benzolico.

Padova. Istituto Chimico. 6 Maggio 1888.

Sulla trasformazione del metilchetolo in chinaldina;

nota di GAETANO MAGNANINI.

Alcuni mesi fa, in una Nota presentata all' Accademia dei Lincei (1), ho dimostrato che il metilchetolo e lo scatolo si trasformano per azione del cloroformio e del bromoformio, in presenza di alcoolato sodico, in basi alogenate, rispettivamente isomere tra di loro, alle quali spettano le formule $C_{10}H_8NCl$ e $C_{10}H_8NB_r$. Lo studio di quella reazione fu da me intrapreso allo scopo di verificare la natura pirrolica della molecola dell'indolo e stabilire così una analogia che, sebbene prevista, non era allora, si può dire, ancora stata dimostrata. Ammisi pertanto che le sostanze $C_{10}H_8NCl$ e $C_{10}H_8NB_r$ fossero derivati di sostituzione rispettivamente di due monometilchinoline, e che l'addizione di un atomo di carbonio nel metilchetolo e nello scatolo, fatta col mezzo del cloroformio e del bromoformio fosse, per conseguenza, paragonabile alla formazione della β-cloro- e β-bromo-piridina dal pirrolo col mezzo dei medesimi reattivi. La mancanza di materiale mi impedì però di verificare la natura chinolica delle nuove sostanze da me descritte, e promisi di ritornare sull'argomento.

Delle quattro sostanze alogenate, una, quella ottenuta dal metilchetolo con bromoformio, si è lasciata ridurre, ed ho potuto isolare una base, priva di bromo, la quale ha la composizione e le proprietà della *chinaldina*. La formazione della chinaldina dal metilchetolo presenta poi anche un certo interesse, perchè è la prima volta che dagli indoli si ottiene un derivato noto della chinolina.

4 gr. di bromochinaldina, ottenuta dal metilchetolo col metodo

(1) Rendiconti, seduta del 12, giugno 1887. Gazz. chim. XVII, 246.

Digitized by Google

descritto (1), vennero rinchiusi in 4 tubi di vetro, 1 gr. per ciascun tubo, con 10 volte il proprio peso di acido iodidrico concentrato ed una piccola quantità di fosforo amorfo e si riscaldò a 180° per 6-7 ore.

Il contenuto dei tubi venne soprasaturato con potassa e distillato in una corrente di vapore acqueo, il quale trascina un olio alcalino di intenso odore chinolinico; questo olio, dopo un riposo di 12 ore, non si è solidificato. Il distillato venne estratto con etere e l'estratto etereo seccato con potassa solida; scacciato l'etere a bagno-maria rimase l'olio il quale venne distillato direttamente. La maggior parte della sostanza passa intorno ai 238-248°; venne raccolta questa frazione, trascurando una piccola quantità di una materia bollente a temperatura più elevata e costituita in massima parte da bromochinaldina inalterata.

La sostanza ottenuta dà con ossido di rame alla fiamma ancora la reazione del bromo dovuta ad una piccola quantità di bromochinaldina. Mi sono servito, per separare la chinaldina, della precipitazione frazionata aggiungendo successivamente una soluzione alcoolica di acido picrico in difetto, alla soluzione alcoolica, riscaldata, della sostanza. Per raffreddamento si separano da principio degli aghi filiformi gialli che fondono a 192° e che sono picrato di chinaldina; le ultime frazioni sono costituite da aghettini corti i quali posseggono le proprietà del picrato di bromochinaldina. Io ho analizzato il picrato ottenuto nella prima precipitazione, il quale fondeva esattamente a 192° ed ho ottenuto il risultato seguente:

Gr. 0,2772 di sostanza dettero gr. 0,5293 di CO_2 e gr. 0,0871 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9\bar{N}C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	52,07	51,61
H	3,48	3,23

I picrati fusibili intorno a 192°, ottenuti nei successivi frazionamenti vennero riuniti, si mise la base in libertà con potassa e si distillò la soluzione alcalina in una corrente di vapore; dal distillato venne estratta la base con etere, scacciato l'etere, acidificato il residuo con acido cloridrico e la soluzione acida precipitata con cloruro di platino. Si separano così dalla soluzione degli

(1) Loco cit.

Digitized by Google

aghi giallo-aranciati, i quali cristallizzati dalla soluzione cloridrica si trasformano in prismi rosso-aranciati, fusibili a 228-230°; l'analisi di questo sale, seccato a 100°, ha dato il risultato seguente:

Gr. 0,3324 di sostanza calcinati dettero gr. 0,0930 di Pt.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$
Pt	27,95	27,95 (1)

Le analisi del picrato e del cloroplatinato della base, ottenuta nella riduzione della sostanza bromurata, dimostrano che quella base ha la composizione di una metilchinolina. Ora, prescindendo dalle toluchinoline ottenute da Skraup (2), le quali contengono il metile nell'anello aromatico e posseggono per conseguenza formole che non si possono attribuire alla metilchinolina che si ha dal metilchetolo, si conoscono tre metilchinoline, tutte quelle previste dalla teoria, le quali contengono il metile nel nucleo piridico. Esse sono: la lepidina che è stata ottenuta dalla cinconina (3) e che contiene il metile in posizione γ; la β-metilchinolina ottenuta col mezzo dell'aldeide propilica da Doebner e Miller (4); e la chinaldina la quale contiene il metile in posizione α.

Quantunque il punto di ebollizione della base ottenuta da me ed il punto di fusione del picrato analizzato escludano per quella sostanza l'identità colla lepidina e colla β-metilchinolina, io ho voluto preparare il jodometilato della mia base, ed ho trovato che coincide perfettamente nelle sue proprietà col jodometilato di chinaldina. A tale scopo la base venne riscaldata a 100° in tubo chiuso per circa 10 minuti con un eccesso di joduro di metile; venne scacciato l'eccesso del reattivo a bagno-maria e ripreso il residuo con acqua scolorando con carbone animale; la soluzione quasi scolorata venne concentrata nel vuoto sull'acido solforico, ed il residuo cristallizzato dall'alcool assoluto bollente. Si ottennero così degli aghi di un bel colore giallo critrino, fusibili a 195°. Riscaldati in presenza dell'aria a bagno-maria con una soluzione concentrata di potassa, dànno origine ad una materia colorante di un rosso-carminio, solubile nell'alcool. Secondo Doebner e Miller (5) questa

(1) Pt = 194,34.
(2) Monatshefte für Chemie II, 153; III, 382.
(3) Williams, Jahresberichte f. Chem. 1855, 1856, 1863,
(4) Berl. Ber. XVIII, 1640.
(5) Ber. Berichte XVIII, 1643.

Digitized by Google

reazione che è caratteristica per il jodometilato di chinaldina non è comune al jodometilato di β-metilchinolina.

Il seguente specchietto mentre dimostra l'identità della base ottenuta dal metilchetolo colla chinaldina di Doebner e Miller, mette anche in rilievo le differenze che si osservano nei derivati delle tre metilchinoline:

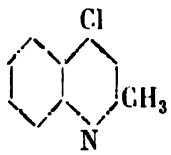
	Base ottenuta dal metilchetolo	Chinaldina	β-Metilchinolina	Lepidina
Punto di ebollizione . .	intorno 238-240°	240°	250°	256°
Picrato	192°	192° incost. *Knorr* (1).	187° *Doebner e Miller* (1)	207-208° *Doebner e Miller* (2)
Cloroplatinato . . .	228-230°	226-230°, *Fischer* e *Kuzel*; 226°, *Friedländer* e *Göhring*	—	226-230° *Knorr*
Iodometilato.	195°	195° *Doebner* e *Miller*	221° *Doebner* e *Miller*	173-174° *Doebner* e *Miller*

La formazione della chinaldina dal metilchetolo dimostra, prima di tutto, che le sostanze alogenate ottenute dal metilchetolo col cloroformio e col bromoformio non sono altro che, rispettivamente, una monocloro- ed una monobromo-chinaldina. A stabilirne però la costituzione occorre conoscere la posizione dell'alogeno. Già nella mia Nota citata io feci vedere come molto probabilmente in queste sostanze il cloro ed il bromo occupassero la posizione β del nucleo piridico. Dimostrai questo facendo l'ipotesi che sul metilchetolo e sullo scatolo il cloroformio ed il bromoformio agissero alla stessa guisa e che l'atomo di carbonio, che entrava nella molecola di quelle sostanze, entrasse in entrambe nella medesima posizione. Questa ipotesi era plausibile, in quanto che il metilchetolo e lo scatolo non differiscono fra di loro che per la posizione del metile nella molecola. La formazione della chinaldina dal metilchetolo, dimostrando che, nella bromobase e, per conseguenza con tutta probabilità, anche nella clorobase che si ottiene da questo,

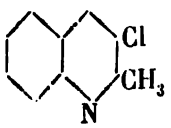
(1) Liebig's Annalen 236, 96.
(2) Berl. Ber. XVIII 1646.

Digitized by Google

il metile si trova nella posizione α del nucleo piridico, permette di determinare anche la posizione dell'alogeno nella cloro- e nella bromochinaldina. Invero si conosce una clorochinaldina, fusibile a 42-43°, che è stata ottenuta da M. Conrad ed L. Limpach (1), la quale contiene il cloro in posizione γ. Siccome la clorochinaldina che io ho ottenuta dal metilchetolo fonde a 71-72° ed è per conseguenza diversa da quella di M. Conrad ed L. Limpach, e siccome la posizione α è già occupata in entrambe le clorometilchinoline dal metile, l'alogeno non può occupare nella mia clorochinaldina che la terza ed ultima posizione rimanente. L'isomeria delle due sostanze è indicata per conseguenza dalle seguenti formule:



Clorochinaldina di Conrad e Limpach



Clorochinaldina dal metilchetolo

Con questo rimane definitivamente dimostrato che l'atomo di carbonio che entra nella molecola dell' indolo, nelle reazioni col cloroformio e col bromoformio, va ad occupare la posizione β nel nucleo piridico del derivato chinolinico che si forma, come avviene nelle corrispondenti metamorfosi del pirrolo Dalle ricerche di E. Fischer e A. Steche (2) risulta che quando la trasformazione degli indoli in chinoline viene fatta invece per mezzo del joduro di metile, il gruppo metilenico entra in posizione α, probabilmente perchè in questo caso si ottengono delle idrochinoline che sono basi secondarie.

Padova. Istituto Chimico. 6 Maggio 1888.

---

(1) Berl. Ber. XX, 952.

(2) Liebig's Annalen. Verwandlung der Indole in Hydrochinoline 242, 348.

Digitized by Google

Sul peso molecolare degli acidi citraconico, itaconico e mesaconico e degli acidi fumarico e maleico;

di E. PATERNO' e R. NASINI.

È ormai noto universalmente che le formule attuali di costituzione, fondate principalmente sulla nozione della tetravalenza del carbonio, non bastano in molti casi a dare spiegazione di alcune isomerie ben constatate, ove, ben inteso, nelle formule di struttura si voglia, come si deve, tenere stretto conto delle funzioni chimiche dei diversi componenti della sostanza, della sua sintesi, delle reazioni di cui è capace, del modo in cui essa si decompone etc. Di tali isomerie, inesplicabili con le solite formule, sono tra le più interessanti, anche pel lato storico della questione, quelle dei tre acidi della formula $C_5H_6O_4$, cioè degli acidi citraconico, itaconico e mesaconico, e quella di due acidi della formula $C_4H_4O_4$, cioè degli acidi fumarico e maleico.

Per spiegare tale genere di isomerie si è ricorso a molte ipotesi: lasciando da parte quelle formule che non corrispondono alle reazioni chimiche dei composti in questione, accenneremo che si è supposto da Fittig, giacchè si tratta di composti così detti non saturi, che in alcuni un atomo di carbonio scambi col suo vicino due delle sue valenze, in altri invece una sola, rimanendo libere le altre due: ipotesi questa a parer nostro e di molti chimici assai poco probabile.

Sola spiegazione che corrisponda a tutte le esigenze sembra quella che la diversità di questi composti dipenda dalla diversa posizione nello spazio degli atomi componenti la molecola. Ed appunto per spiegare tali isomerie e per dare anche ragione di molte altre isomerie così dette fisiche e che principalmente si manifestano col diverso modo di comportarsi delle sostanze rispetto alla luce polarizzata, Le Bel e Van't Hoff nel 1874 mostrarono come, sia l'esistenza e la diversità del potere rotatorio molecolare, sia la possibilità di isomerie non rappresentabili colle solite formule nel piano, ricevano una spiegazione completa quando invece si considerino gli atomi nello spazio, supponendo che l'atomo di carbonio

Digitized by Google

occupi il centro di un tetraedro regolare e gli atomi o gruppi di atomi a lui uniti i vertici di esso.

Questa ipotesi così semplice già molti anni prima di Le Bel e Van't Hoff era stata del resto emessa da uno di noi come mezzo di spiegazione di casi di isomeria inesplicabili con le solite formule di struttura (1).

Tale ipotesi, accettata da qualche tempo, ma soltanto per dare ragione dell'attività ottica delle sostanze organiche, è stata ammessa generalmente solo, può dirsi, in questi ultimi giorni dietro le ricerche di Wislicenus, V. Meyer e von Baeyer principalmente.

Purtuttavia in molti casi potrebbe farsi l'obiezione che non si tratti di vera isomeria, ma bensì di casi di polimeria.

E questo fu anzi esplicitamente detto da Erlenmeyer a proposito degli acidi fumarico e maleico, malgrado l'esistenza dei loro eteri: nè l'ipotesi è del tutto fuor di luogo, considerato il grado tanto diverso di solubilità dei due composti.

È lo stesso potrebbe dirsi riguardo agli acidi citraconico, itaconico e mesaconico, e particolarmente dei due ultimi, pei quali bisogna ammettere assolutamente la stessa formula nel piano. Seguitando lo studio da noi intrapreso or sono due anni (2), in cui ci proponemmo pei primi di applicare la legge di Raoult sui punti di congelamento alla discussione di molte controversie sulle formule di costituzione dei composti organici, noi pubblichiamo oggi una piccola parte delle esperienze eseguite per risolvere i problemi relativi agli acidi più volte nominati ed altri problemi analoghi aventi relazione colle formule di struttura nello spazio.

Rimandiamo per la descrizione dei metodi esperimentali e per tutto quello che riguarda l'argomento, alla nostra Memoria pubblicata nella *Gazzetta Chimica Italiana*, (3) e solo facciamo notare come la legge di Raoult, che da principio era a considerarsi come legge empirica, oggi, mercè i bellissimi studi di Van't Hoff sulla pressione osmotica, ha acquistato una base teorica indiscutibile.

Le nostre esperienze conducono ad ammettere che per i tre acidi citraconico, itaconico e mesaconico non si può parlare di polimeria, ma sibbene di isomeria, e quindi necessariamente, per i

(1) Paternò, Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo, tom. V, pag. 117 (1869).

(2) Paternò e Nasini, *Sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni.* Gaz. Ch. Ital. vol. XVI, p. 262.,

(3) Loco citato.

Digitized by Google

due ultimi, di isomeria nello spazio; e alle stesse conclusioni siamo giunti riguardo agli acidi fumarico e maleico.

Le esperienze sono state eseguite in soluzione acquosa e le riferiamo qui brevemente.

Acido citraconico.

	Concentrazione delle soluzioni	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_5H_6O_4$
I.	0,5847	0,2053	26,69
II.	0,7170	0,1953	25,34
III.	1,5630	0,1727	22,46
IV.	3,7370	0,1606	20,88

Acido mesaconico.

I.	0,6728	0,1709	22,22
II.	1,373	0,1529	19,88

Acido itaconico.

I.	1,081	0,1572	20,44
II.	2,006	0,1495	19,43.

Come si vede, per gli acidi mesaconico e itaconico si hanno valori normali per l' abbassamento molecolare quando si adotti come peso molecolare quello corrispondente alla formula semplice $C_5H_6O_4$: lo stesso è a dirsi per le soluzioni III e IV dell'acido citraconico.

Per questo acido poi ci sembra notevole il fatto che per le soluzioni più diluite I e II si hanno valori che si discostano assai da quelli normali e che accennano ad una scissione della molecola. Ora questo è in perfetta armonia colla natura chimica dell' acido citraconico, il quale dei tre isomori è quello che dà con maggior facilità l'anidride, mentre l'itaconico non la dà se non per il trattamento con cloruro di acetile e il mesaconico non la dà affatto o, per dir meglio, scaldato col cloruro d' acetile dà anidride citraconica. Ora è molto probabile che i numeri elevati per l'abassamento molecolare dell'acido citraconico in soluzione diluita dipendano dal fatto che la molecola si è scissa in acqua e anidride.

Ma su questo non insistiamo , perchè lo studio qualitativo e

Digitized by Google

quantitativo delle dissociazioni e decomposizioni che avvengono nelle soluzioni sarà argomento di una prossima comunicazione.

Per gli acidi fumarico e maleico si è pure sperimentato in soluzione acquosa e si è trovato·

Acido fumarico

Concentrazione della soluzione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_4H_4O_4$
0,6122	0,1470	17,05

Acido maleico

1,243	0,2252	26,12

Non c'è dubbio quindi che, all' acido fumarico, del quale si dubitava che fosse un polimero, si deve attribuire la formola semplice: e lo stesso si deve dire riguardo all'acido maleico, quantunque il suo abbassamento molecolare sia un po' troppo elevato. Se si riflette che l'acido maleico si scinde con facilità grande nell'anidride e in acqua , mentre il fumarico solo con trattamenti più energici dà l' anidride maleica , non parrà strano di suppore che in soluzione l'acido siasi scomposto in anidride ed acqua.

Anche di molte ricerche fatte sopra gli zuccheri e gli idrati di carbonio ci contenteremo per ora di riportare quelle che si riferiscono alla dulcite e alla sorbina, sino a qui non esaminate da altri: per la dulcite le esperienze fatte in soluzione acquosa conducono alla formola semplice $C_6H_{14}O_6$, ossia alla stessa formola della mannite , della soluzione della quale già era stato determinato il punto di congelamento da Raoult: non resta quindi che ammettere una isomeria nello spazio. Per la sorbina trovammo pure che ha lo stesso peso molecolare del glucosio, cioè quello corrispondente alla formola semplice $C_6H_{12}O_6$.

Dalle esperienze fatte ci sembra intanto di essere autorizzati a concludere che nemmeno l' ipotesi della polimeria spiega l' esistenza dei tre acidi citraconico , itaconico e mesaconico , e quella dei due acidi fumarico e maleico: non resta quindi definitivamente altra spiegazione possibile se non quella fondata sulla diversità delle formule di struttura nello spazio.

Digitized by Google

Ricerche sulla elettrolizzazione del vino;

Seconda nota di FLAVIO MENGARINI.

Gli studi già da me eseguiti e pubblicati sugli effetti prodotti nel vino dalla corrente elettrica (1) non erano completi per quanto si riferisce alla applicazione di correnti a considerevoli masse di vino. Debbo alla cortesia del professore Blaserna, direttore dell'Istituto fisico dell' Università di Roma, lo aver potuto ancora disporre dei mezzi atti a compiere queste esperienze.

Feci uso, come dissi nella nota sopracitata, di dodici elementi Bunsen, di una bussola graduata in Ampère (amperometro), e di varie coppie di lamine di platino, come sarà in appresso descritto.

Le qualità di vino che potei avere a mia disposizione erano le tre seguenti:

1. — Fusto di litri 50 di vino bianco del signor marchese Spinola, prodotto nel Comune di Torgiano, presso Perugia, dell' anno 1886, restato in fermentazione cinque giorni e travasato quattro volte, proveniente dalla vinificazione mescolata delle uve *Trebbiano* e *Verdicchio*;

2. — Fusto di litri 30 di vino bianco della ditta Felice Ostini di Genzano, della vendemmia del 1886, di composizione $^1/_3$ *Trebbiano giallo*, $^1/_3$ *Bello Nettunese* e $^1/_3$ *Buonvino di Marino*;

3. — Fusto di litri 30 di vino rosso della stessa ditta, annata 1886, di composizione $^4/_5$ *Cesanese* e $^1/_5$ di uva bianca (*Buonvino di Marino*).

Al cocchiume di ogni fusto immersi due lamine di platino, di uguali dimensioni, lunghe cioè centimetri 20, larghe centimetri 2,5, e distanti fra loro 4 centimetri. La corrente era fornita da dodici coppie di pile Bunsen, grande modello e montate in tensione; attraversava prima la bussola graduata in Ampère, e da questa giungeva alle lamine di platino.

(1) Gaz. chim. ital. vol. XVII, p.

Digitized by Google

Analizzati preventivamente i vini ed osservati al microscopio, feci agire sopra di essi la corrente, togliendo dei campioni a 6 ore circa di distanza l'uno dall'altro, per poter giudicare quando fosse opportuno di far cessare l'elettrolizzazione.

Riassumerò anche questa volta in un quadro i risultati ottenuti, non tenendo conto però delle osservazioni fatte sui campioni intermedi tolti durante l' azione della corrente, perchè non farei che ripetere quanto già esposi nella prima serie di esperienze. Confronterò soltanto i dati relativi ai tre campioni prima di far passare la corrente con quelli avuti al termine della operazione.

Nel quadro che segue la prima colonna a sinistra porta il numero d'ordine dei campioni, la seconda la quantità di vino di cui ogni campione era composto, e la terza la qualità e l'esame organolettico dei vini prima di essere elettrizzati. Le sei colonne successive contengono i dati analitici dell'alcool, dell' acidità e delle sostanze estrattive ottenuti sui vini avanti e dopo l'esperienza. Le tre colonne a destra indicano il numero delle ore durante le quali ciascun vino fu sottoposto all'azione della corrente, e la intensità della corrente adoperata, in relazione alla quantità ricevutane da ciascun vino.

Le analisi chimiche furono eseguite, come le altre che mi occorsero nella prima serie di esperienze, nel Laboratorio chimico dell'Istituto tecnico di Roma, che gentilmente il Preside commendatore Grispigni, ed il professore Giacomo Del Torre misero a mia disposizione.

Non viene fatta menzione dell'esame organolettico e microscopico comparativo fra il vino non elettrizzato e quello elettrizzato, perchè le differenze generali sono quelle osservate nell'altra prova, e le differenze speciali saranno meglio notate man mano nelle conclusioni che seguono.

Digitized by Google

N. d'ordine del fusto	Quantità di vino che teneva	ANALISI ORGANOLETTICA	ANALISI CHIMICA avanti l'azione della corrente: Alcool %	Acidità ‰	Sostanze estrattive ‰	dopo l'azione della corrente: Alcool ‰	Acidità ‰	Sostanze estrattive ‰	Numero di ore durante le quali il vino subì l'elettrolizzazione.	Quantità di elettricità ricevuta in Ampère-ore	Ampère medi
	litri										
1	50	Vino di Torigiano, bianco paglierino, debolmente profumato; asprettto e velato	8,9	7,66	21,49	9,1	7,64	21,48	87	3,65	0,042
2	30	Vino di Genzano. bianco paglierino, armonico, leggermente velato . .	12,0	6,97	29,32	12,0	6,93	27,03	27	1,13	0,042
3	20	Vino di Genzano, rosso rubino intenso, un poco ruvido, leggermente profumato; velato.	13,1	6,46	34,99	12,7	6,34	33,45	40	1,68	0,042 (1)

(1) Aggiungo la colonna di Ampère medi ricevuti durante l' esperienza, per memeglio porre in rilievo l'intensità della corrente adoperata.

Le conclusioni, che nei limiti della esperienza da me eseguita ho potuto ricavare, sono le seguenti:

1. È confermato quanto già emerse nella prima serie di esperienze, cioè che il miglioramento vero e proprio che arreca la corrente elettrica al vino viene ad acquistare un valore secondario, in confronto al grado di conservabilità che il vino stesso assume in ragione della durata della corrente. Il profumo che si sviluppa coll'elettricità non è certo uguale a quello che si forma colla lenta eterizzazione; ha il primo qualche cosa di caratteristico all'odorato, che, sentito poche volte durante l'esperienza quando è più acuto e sensibile, basta per essere in seguito facilmente riconosciuto. Nei vini poco elettrizzati questo profumo è tenue, e può non essere avvertito dai comuni consumatori; in quelli più elettrizzati diventa più marcato, ma facendo fare una degustazione a chi non sospetta lo speciale trattamento che il vino ha subito, viene generalmente dato il parere che il vino è stato tagliato con un'altra qualità assai alcoolica, od è stato alcoolizzato. Questa impressione può probabilmente dipendere dal fatto che quella piccola quantità di alcool che

Digitized by Google

durante l'elettrolisi è restata più a contatto dell'ossigeno nascente, prende il gusto dell'alcool che esce dall'alambicco.

Prolungando poi soverchiamente l'azione della corrente, il profumo diventa disgustoso e toglie pregio al vino. Consegue quindi che prima di fare applicazioni su vasta scala é necessario di cominciare con una esperienza preliminare in piccole proporzioni, colla quale l'esperimentatore si forma un criterio approssimativo della quantità di elettricità che il suo vino può sopportare. Non vi può essere una regola fissa per determinare questa quantità, e sarebbe vano volerla ricercare, perchè dal concetto che ho potuto formarmi dalle prove eseguite, essa varia assai da vino a vino.

Compiuta che sia la prova in piccolo, si può eseguire sulla massa totale, e l'esperimentatore, prendendo durante l'esperienza continuamente dei campioni, a intervalli più lunghi sul principio, e più brevi (mezz'ora ed anche un quarto) verso la fine, col solo aiuto dell'odorato e del palato deve giudicare quando è giunto il momento di far cessare la corrente, quando cioè il vino trovasi a tal punto che, prolungando ancora questa azione, acquisterebbe un profumo non più in armonia colle sue qualità naturali. Allora l'operazione è terminata, e bisogna accontentarsi del grado di conservabilità che il vino ha acquistato, ma che, operando su quantità grandi, ritengo sia sempre sufficiente per tutti quei casi nei quali l'ordinario commercio del vino esige tale qualità.

2. I risultati dell'analisi chimica hanno anche risposto alle previsioni fatte nella prima serie di esperienze, cioè che le perdite dei principali componenti del vino sarebbero diventate molto piccole coll'aumentare della quantità del liquido. Nel campione n. 1 l'alcool non sembra essere sensibilmente diminuito durante l'esperienza, ed il leggero aumento che si verifica fra le due cifre di 8,9 e 9,1 deve dipendere da errore di analisi; nel secondo campione la differenza in alcool non è stata sensibile, e nel terzo sarebbe stata di 0,4 per cento.

L'acidità è diminuita in tutti i campioni, e precisamente nel primo di 0,02 per mille, nel secondo di 0,04 per mille. Nelle cifre riguardanti le sostanze estrattive la differenza è stata più grande; nel primo campione ha raggiunto la quantità di 0,01 per mille, nel secondo di 2,49 per mille, e nel terzo di 1,54 per mille. I due ultimi campioni però erano molto più ricchi di materiali in sospensione del primo, e l'averli analizzati come si trovavano prima dell'esperienza, ed averli analizzati filtrati dopo che ebbero ricevuta la corrente, ha certo determinato questa diversità nelle cifre delle sostanze estrattive.

Digitized by Google

3. Il campione n. 3 di vino rosso si è comportato durante l'esperienza un poco diversamente dagli altri due; dopo sole 10 ore di corrente mostrava di essere già arrivato al punto massimo utile; dopo 17 ore aveva acquistato un profumo molto marcato e diverso da quello dei vini bianchi. Prolungata la prova sino a 40 ore di corrente, osservai che il vino dalla 15ª ora in poi andava deperendo invece di migliorare, tanto che nel profumo sviluppato si sentiva nettamente e per la prima volta quello di etere acetico, la cui presenza nel vino lo rende antigienico per il consumo. Le previsioni fatte sull'azione che avrebbe esercitata la corrente sulla materia colorante non si sono avverate; eseguito l' esame colorimetrico tra il vino naturale e quello che ricevè 40 ore di corrente, risultò in quest'ultimo una decolorazione quasi trascurabile. Conservo ancora un campione di pochi centimetri cubi di questo vino rosso in una boccetta aperta, e desso si mantiene da 6 mesi perfettamente inalterato e senza aver perduto del suo colore.

Resta ora a vedere se anche con altri vini rossi si verifica il fatto che sieno assai più sensibili dei bianchi alla corrente elettrica; intanto a me consta che i vini che vi resistono meglio sono i bianchi, un po' acidi e non troppo alcoolici, mentre resistono meno quelli poco acidi e molto alcoolici. Questa resistenza, lo ripeto, è solo relativa alla formazione del profumo e non alla conservabilità, perchè anzi dei tre campioni esperimentati quello rosso si è mostrato il più inalterabile.

Perchè il sistema da me seguito nell'esperienza possa essere facilmente ripetuto, ne darò, prima di chiudere questo breve lavoro, la descrizione.

I fusti pieni del vino che si vuole elettrizzare si dispongono l'uno accanto all'altro nel numero che si crede sufficiente per l'intensità della corrente di cui si può disporre. Ai tappi di sovero dei fusti si fanno due fori per tappo, verticali e più distanti che sia possibile; si preparano quindi le lamine di platino, attaccando ad ognuna un filo di platino lungo 20 centimetri circa, che si fa passare entro un tubetto di vetro, fissandolo a fuoco alla estremità del tubo più vicino alla lamina, in modo che filo e lamina siano sostenuti dal solo vetro.

La grandezza delle lamine di platino deve variare col variare della quantità del vino; in fusti da 5 a 6 ettolitri queste lamine possono raggiungere 20 o 40 centimetri di lunghezza per 6 od 8 di larghezza; nella esperienza che sto descrivendo mi sono state sufficienti lamine lunghe 20 centimetri e larghe centimetri 2 $^1/_2$

Digitized by Google

in fusti della capacità di 30 a 50 litri. Anche il filo di platino deve essere di diametro non troppo sottile, se si adoperano lamine molto grandi.

Fissato il platino sul vetro, s'introduce un tubo in ciascuno dei due fori del tappo , e si gira finchè le due lamine che restano al disotto siano disposte in modo da presentarsi in due piani paralleli. Si deve osservare che le due lamine siano immerse più che sia possibile nel vino, senza toccare il fondo del fusto, perchè le bollicine di gas che si sviluppano durante l'elettrolisi fra le due lamine di platino determinano delle correnti nel liquido, che dalle pareti del fusto si dirigono verso il centro; ne consegue che più le lamine si troveranno in basso, più si sarà sicuri che tutta la massa del vino risentirà effetto dalla corrente.

I due fili di platino che sporgono superiormente dai tubetti di vetro vengono collegati l'uno col filo che viene dalle pile, e l'altro, per mezzo di un filo di rame comune, col fusto vicino, il quale essendo preparato nello stesso modo , avrà un altro filo libero che si congiungerà colla batteria delle pile o con un terzo fusto, chiudendo infine il circuito.

Chiuso il circuito si fa agire la corrente; è bene ricordare che, se si può disporre di lungo tempo , è meglio adoperare correnti non troppo forti e far durare di più l'elettrolizzazione, perchè più la corrente è debole, migliore è l'effetto che produce. Durante l'operazione bisogna prendere ogni tanto dei campioni, come ho precedentemente raccomandato, e per far questo si può introdurre il tubo di una pipetta in un terzo foro praticato appositamente nel tappo, ed estrarre per aspirazione la quantità di vino necessaria; è molto meglio però prendere i campioni ad ore determinate, interrompere la corrente , togliere i tappi e le lamine , estrarre il campione, mescolando bene tutta la massa con una bacchetta di legno, per sentire anche il profumo che si sviluppa dal fusto. Si rimette quindi tutto a posto, si fa agire di nuovo la corrente e si esamina il campione tolto ad ogni fusto, confrontando specialmente il profumo che si è sentito nella massa con quello che si sente in piccola quantità, perchè, giova dirlo ancora , il profumo è la guida più sicura per determina quando l' operazione è terminata.

Riassumendo, il risultato principale, cui conducono queste esperienze, è che l'elettrolizzazione si dimostra un mezzo antisettico di valore indiscutibile e di grande utilità per tutti quei vini che devono andar soggetti a trasporti, e che normalmente o non

Digitized by Google

potrebbero essere trasportati, o avrebbero bisogno prima della spedizione di essere filtrati, riscaldati od alcoolizzati.

L'uso della corrente elettrica equivarrebbe a queste operazioni, riuscendo essa a fare depositare sollecitamente le sostanze in sospensione, le quali restano sterilizzate e perfettamente inattive nel vino , in modo che questo potrebbe essere spedito anche velato o torbido, ed essere travasato solo al luogo di arrivo.

Tali almeno sono le previsioni che da quanto ho osservato finora ho potuto formulare; e sarò lieto per l'industria enologica se la pratica darà loro giustificazione.

Digitized by Google

Digitized by Google

La scena illustrata

Periodico quindicinale di letteratura, musica e drammatica diretto da Pilade Pollazzi; Firenze via S. Egidio N. 16.

Abbonamento annuo L. 10.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 12 per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima — Teoria atomica del Dr. O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri — Napoli.

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO IV.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

V. OLIVERI — *Ricerche sulla costituzione della quassina, composto colla fenilidrazina* 169

C. MONTEMARTINI — *Sulla composizione di alcune rocce della riviera di Nizza* . . 170

E. PATERNÒ E R. NASINI — *Sul peso molecolare dello zolfo, del fosforo, del bromo e del iodio in soluzione* . 179

L. PESCI — *Azione dell'azotito di potassio sopra il cloruro ferrico* 183

A. GAZZARRINI — *Intorno all'azione dello zolfo sull'aldeide benzoica — Lettera* . . . 185

A. PICCINI E G. GIORGIS — *Alcuni nuovi composti fluorurati del vanadio* . . . 186

L. BALBIANO — *Contribuzione allo studio del cromato basico di rame* 195

F. MARINO-ZUCO — *Ricerche chimiche sulle capsule surrenali* 199

G. GUARNIERI E F. MARINO-ZUCO — *Ricerche sperimentali sull'azione tossica dell'estratto acquoso delle capsule soprarenali* 207

G. KOERNER — *Intorno alla Siringina, un glicoside della Syringa vulgaris* 209

L. PESCI — *Ricerche sul terebentene destrogiro* 215

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 12 agosto 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

OCT 6 1888
LIBRARY

Ricerche sulla costituzione della quassina.

composto colla fenilidrazina:

di V. OLIVERI.

In una precedente comunicazione, *Gazzetta Chimica Italiana* vol. XVII. p. 570, dimostrai che nella molecola dell'acido quassico, vi sono contenuti due gruppi chetonici, come si scorge dalla reazione di V. Meyer. per la quale ottenni la diossima $C_{28}H_{36}O_8(CNOH)_2$

Potrebbe supporsi che i due gruppi CO dell'acido quassico non preesistessero nella molecola della quassina. ma che la reazione con cui da essa si passa all'acido quassico, abbia potuto, determinando una nuova disposizione negli atomi che ne costituiscono la molecola, dar luogo alla formazione dei due carbonili.

A chiarire questo dubbio ho cercato preparare il composto di quassina e fenilidrazina, seguendo il metodo di E. Fischer, Berichte t. 17, p. 579.

Grammi 3 di quassina fus. a 210° e grammi 4 di cloridrato di fenilidrazina vennero disciolti nella minore quantità possibile di alcool e quindi vi si aggiunse dell' acqua sino a leggero intorbidamento, che si fece sparire versandovi altre poche gocce di alcool: nella soluzione limpida si versò grammi sei di acetato sodico sciolti in 15. c.c. di acqua.

Si riscaldò a bagno maria per un ora e si lasciò in riposo per una notte.

L'indomani si trovò sul fondo del recipiente una sostanza amorfa giallastra, che gettata sopra un filtro, lavata ripetutamente con acqua distillata, si tentò cristallizzare dall'alcool bollente e che per raffreddamento si depose sotto forma di una polvere amorfa giallo-canerina; l'uso di altri solventi non fu buono ad averla cristallizzata. Riscaldata sino a 250°, annerisse e si decompone senza fon-

Digitized by Google

dere. Essa è il composto di una molecola di quassina con due molecole di fenilidrazina meno due molecole di acqua:

$$C_{30}H_{40}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}+2NH_2.NH.C_6H_5=C_{30}H_{40}\begin{cases}CN.NH.C_6H_5\\CN.NH.C_6H_5\end{cases}+2H_2O.$$

Infatti una determinazione di azoto ha fornito i seguenti numeri.

Gr. 0,2329 diedero c.c. 15,2 di azoto misurato sotto la pressione di 764 m.m. ed alla temperatura di 15°,2: cioè azoto in peso gr. 0,0178.

Per cento

	trovato		calcolato per $C_{30}H_{40}O_8(CN.NHC_6H_5)_2$
N	7,64	N	7,33

Palermo. Istituto Chimico. Aprile 1888.

Sulla composizione di alcune roccie della riviera di Nizza;

nota del Dr. CLEMENTE MONTEMARTINI.

---

1. Subito dopo il terremoto del 23 febbraio 1887, terremoto che produsse gravissimi danni in quella parte della costa settentrionale del Mediterraneo, che si stende tra Genova e Marsiglia, il prof. Torquato Taramelli si recò sui luoghi devastati e raccolse una serie interessante di campioni di roccie della riviere di Nizza che egli inviò al laboratorio di chimica docimastica della R. Scuola di applicazione degli ingegneri di Torino per farle oggetto d' uno studio petrografico e chimico. In questa nota sono riassunte i risultati di tali ricerche, delle quali volle incaricarmi il prof. A. Cossa, a cui sento il dovere di rendere le più vive grazie.

Riguardo al giacimento di queste roccie, che eccetto una, appartengono tutte alla famiglia delle andesiti, trascrivo letteralmente le indicazioni seguenti fornitemi cortesemente dal prof. T. Taramelli.

Digitized by Google

« Le andesiti del Nizzardo si presentano in espandimenti coll'aspetto di agglomerati, in causa della subita basaltizzazione globulare, sopra un'area di circa quaranta chilometri di lunghezza e diciotto di larghezza; tra Porto Jouan, a ponente di Antibo, Grasse e Monaco. Il massimo sviluppo è nelle vicinanze di Biot, fino poco oltre il torrente Loup, con alcuni affioramenti secondari, probabilmente di dicchi, tra Rochefort e Le Bar, e presso Vence, fino al castello della Gande.

Quando le andesiti attraversano i calcari della Creta e del Giura, sembrano avere esercitata su questi una alterazione, inducendovi a tenue distanza una struttura saccaroide, come si osserva presso Rochefort e superiormente ai due affioramenti di capo d' Aglio e della strada postale presso Monaco.

« I conglomerati del pliocene superiore riposano sulle andesiti. in apparente concordanza coi piani di separazione delle varie colate; ma contengono ciottoli della lava e sono quindi posteriori all'emissione, al consolidamento ed alla emersione di essa, se, come è molto probabile, l'andesite si espanse sotto al mare.

Secondo gli autori della carta geologica francese, comprendono ciottoli di andesite anche le arenarie mioceniche di Vence, dell'Elveziano; ma io ho cercato invano di confermare questa asserzione. È certo che le roccie eoceniche, molto sviluppate presso Biot e tra Vence e la Gande, mancano assolutamente di ciottoli e di arene di andesiti. L'eruzione di queste lave resta circoscritta tra l'eocene superiore ed il pliocene.

La roccia si presenta molto varia pel diverso grado di subita alterazione; ma vi sono realmente delle zone, a guisa di filoni, dove la struttura è più compatta, quasi fonolitica. A ponente di Antibo e lungo la postale da Monaco a Capo d' Aglio, si avvertono dei dicchi di caolino, con spostamento evidente delle masse laterali.

Le varietà con più distinti cristalli anfibolici sono nella penisola di Antibo, nella quale le andesiti formano due zone di affioramento, dirette da nord a sud attraverso i calcari grigi e giallognoli dell'oolite: la più sviluppata verso oriente, contorna entro terra il rilievo sul quale è fabbricato il faro. Anche quivi un tenue lembo di eocene è indipendente dall'andesite; più a ponente questa è ricoperta da una panchina arenacea che mi parve identica a quella pliocenica di Biot.

La stratificazione delle colate andesitiche mi si offerse più che altrove distinta nel paese e nei dintorni di Villeneuve.

Digitized by Google

2. Le roccie studiate si possono dividere nei seguenti gruppi (1):

1° *Andesiti augitiche* — A questo gruppo appartengono i campioni 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, tutti di Capo d' Aglio, (Monaco), i campioni 15 e 16 raccolti sulla via postale ad ovest di Monaco;

2° *Andesiti che oltre all'augite contengono anfibolo.* — Sono rappresentate dai campioni 8, 9, 12, 13, 14 di Capo di Aglio (Monaco); 22, 23 di Antibo (a nord della Ville du Cap); 27, 28, 29, 30 di Antibo (spiaggia occidentale della penisola);

3° *Andesiti con aspetto trachitico.* — Rappresentate dai campioni 24, 25, 26 di Antibo (costa occidentale della penisola);

4° *Andesiti con aspetto di agglomerato.* — Rappresentate dai campioni 18 e 19 di Capo d'Aglio (Monaco).

5° *Andesite con aspetto basaltico.* — Campione n. 7, di Capo d'Aglio (Monaco).

6° *Andesite spalmata di gesso.* — Campione n. 17 di Capo d'Aglio (Monaco).

7° *Semiopale compatta retinitica.* — Campione n. 31 di Antibo (spiaggia occidentale della penisola).

Andesiti augitiche.

3. Queste roccie hanno tutte una struttura irregolarmente granulare, meno i campioni 15 e 16 che sono più compatti. Presentano degli alveoli di dimensioni e forme svariate che dànno alla roccia una porosità caratteristica di molte andesiti. Tali alveoli, che mancano nei campioni 15 e 16, nei campioni. 4 e 11 sono tappezzati da uno strato sottile di una sostanza bianca amorfa, e nei campioni 3, 5, 10 da una materia verdognola che molto probabilmente deriva anch'essa, come la prima, da prodotti di decomposizione. Questa materia non è formata da zeoliti: non si decompone coll'acido cloridrico, e nelle sezioni sottili si presenta con tutti i caratteri dell' opale colloide, prodotta per epigenesi di alcuni dei componenti della massa fondamentale della roccia.

Esaminando ad occhio nudo queste roccie si scorge che esse sono formate da una pasta (massa fondamentale) con colore variante dal bruno rossiccio al grigiastro a seconda del grado di

(1) Distinguo i varii campioni col numero d'ordine loro dato dal Professore *Taramelli.*

Digitized by Google

alterazione della roccia. In questa massa fondamentale micromera si trovano disseminati porfiricamente dei cristalli di augite e dei cristalli molto più piccoli di feldspato triclino. I cristalli di augite sono assai appariscenti nei campioni 1 e 2 e molto meno negli altri.

Sotto al microscopio la massa fondamentale della roccia si risolve, osservata con un forte ingrandimento, in una parte cristallina ed in un magma amorfo. La parte cristallina è formata essenzialmente da microliti di feldspato plagioclasio e di augite. Il magma amorfo consta di una materia vetrosa a colore bruno, e di minute granulazioni a vario colore ed opache, tra le quali quelle nere possono ritenersi come magnetite. Si è già notato che i campioni di queste andesiti macroscopicamente presentano una struttura porosa; ora nell'esame di molte sezioni sottili si scorgono nella massa fondamentale delle piccole cavità irregolari, riempite quasi completamente da una materia amorfa, di colore bruno giallognolo, costituita da silice opale.

I minerali che si trovano disseminati porfiricamente nella massa fondamentale sono: un feldspato triclino, l'augite e grani cristallini di magnetite.

Giudicando dalla natura chimica del feldspato dall'angolo massimo di estinzione misurato in molte laminette di geminazione sintetica secondo la legge dell'albite, si può ritenere che il feldspato è labradoritico e che si avvicina alla composizione teorica $Ab_1\ An_{12}$. Anche coi saggi chimici si trovò che i feldspati triclini di queste roccie sono intaccati dall' acido nitrico; la soluzione dà molto distintamente coll'ossalato ammonico la reazione della calce. I cristalli di feldspato hanno contorni ben distinti, non presentano traccie di alterazione per caolinizzazione, il che li distingue dai feldspati delle diabasi, ed alcuni di essi hanno anche un aspetto tabulare. In molte sezioni sottili si riscontrano dei cristalli di feldspato raggruppati tra loro. In quasi tutti i cristalli di feldspato si scorge molto ben sviluppata una struttura zonare derivante dall'interposizione regolare e simmetrica di particelle della massa fondamentale nella pasta del cristallo, interposizione che indica le diverse fasi di sviluppo di questo.

Le augiti incluse nella massa fondamentale presentano un lieve dicroismo, e sono per lo più geminate. A differenza dei microliti d'augite che costituiscono la massa fondamentale, i grossi cristalli di augite inclusi si presentano in queste roccie variamente modificati per azioni secondarie. In alcuni cristalli la materia del-

Digitized by Google

l'augite è in tutto od in parte sostituita da una sostanza verde leggermente dicroica e che accenna ad una trasformazione del pirosseno in una materia anfibolica (uralite). In altri cristalli di augite si nota che il minerale è ricoperto da una crosta di magnetite. In una delle sezioni sottili preparate col campione segnato dal n. 2, si osserva un cristallo di augite ben terminato alle due estremità, e trasformato perifericamente in magnetite, e nella parte centrale in biotite. Qualche volta la trasformazione in magnetite è così completa, che si scorgono delle granulazioni di magnetite raggruppate in modo da simulare più o meno perfettamente i contorni di un cristallo di augite.

La magnetite oltre che in granulazioni finissime, si trova pure in grani cristallini associati agli altri minerali della roccia. In molti campioni la magnetite è in parte decomposta ed è circondata da uno strato di una materia di colore rosso bruno amorfa (idrato ferrico).

Le andesiti augitiche di Capo d'Aglio hanno un peso specifico che oscilla tra 2,64 e 2,83. Contengono poca acqua; la quantità di silice determinata nei campioni 1 e 4 venne trovata eguale a 55,89 54,38 per cento.

Andesiti che oltre all'augite contengono anfibolo.

4. I campioni di andesiti anfiboliche si possono distinguere:

a) in andesiti compatte, inalterate, a struttura omogenea, quali i campioni 8 e 9 di Capo d'Aglio (Monaco), i campioni 27, 29 e 30 di Antibo (spiaggia occidentale della penisola); ed

b) in andesiti alterate, a struttura poco omogenea, nelle quali cioè la struttura porfirica è molto più marcata, rappresentate dai campioni 12, 13 e 14 di Capo d'Aglio (Monaco), 22 e 23 di Antibo (nord della Ville du Cap), e 28 di Antibo (spiaggia occidentale della penisola).

a.

5. Le andesiti comprese sotto questo gruppo hanno un colore grigio nerastro, una frattura scagliosa a superficie irregolare. Possono per il loro aspetto esteriore essere confuse colle diabasi.

Dall'esame microscopico risulta che nella massa fondamentale di queste roccie predomina la parte microcristallina su quella a-

Digitized by Google

morfa. Ai minerali disseminati nella massa fondamentale, e già notati nelle andesiti augitiche, bisogna aggiungere l'anfibolo. Quest'ultimo minerale si presenta coi caratteri dell'anfibolo detto basaltico, tale e quale a cagion d'esempio si riscontra nella maggior parte delle sieniti; esso è poverissimo di inclusioni. — I cristalli di augite non presentano l'infiltrazione di materia verde caratteristica delle roccie precedentemente descritte. La maggior parte dei cristalli di augite sono geminati, ed alcuni presentano anche belli esempi di poligeminazione (p. es. in una delle sezioni sottili del campione n. 9). Tra le inclusioni dei cristalli di augite predominano i piccoli cristalli di magnetite, i quali, come quelli disseminati nella massa fondamentale, sono affatto inalterati, e non sono punto circondati da una materia color ruggine (idrato ferrico).

Il peso specifico di queste roccie varia tra 2,65 e 2,70; una analisi chimica sommaria eseguita sul campione di roccia n° 8 diede i risultati seguenti:

Perdita per calcinazione	2,42
Anidride silicica	55,50
Ossido ferrico	7,78
Allumina	19,57
Calce	7,67
Magnesia	2,76
Alcali (per differenza)	4,30
	100,00.

b.

6. Fra queste roccie il campione che porta il n° 12 si distingue dagli altri pel suo colore ferrigno, per la struttura alveolare più marcata e poi perchè non vi si osservano macroscopicamente ben distinti i cristalli inclusi di anfibolo. Coll'esame microscopico delle sezioni sottili si rileva che il colore ferrigno deriva dalla sovrossidazione degli elementi ferruginosi della pasta fondamentale; sovrossidazione che deriva certamente da azioni secondarie; probabilmente esterne, perchè le particelle del magma fondamentale incluse nei cristalli di augite, di anfibolo e di feldspato hanno il loro colore normale. D'altra parte che questa alterazione debba ritenersi proveniente da cause estrinseche, si può arguire da

Digitized by Google

ciò che i cristalli di augite non sono compenetrati dalla materia verde che si nota nelle andesiti del primo gruppo e che devesi senza dubbio a modificazioni endogene indipendenti da azioni posteriori.

L'esame microscopico delle varie roccie appartenenti a questo gruppo ha dimostrato che esse sono costituite oltrecchè dal solito magma fondamentale caratteristico delle altre andesiti, dai minerali seguenti:

1° Cristalli di feldspato con inclusioni centrali e periferiche della massa fondamentale, non coalinizzati. In alcuni di questi cristalli non si notano le strie di geminazione polisintetica perchè furono incontrati dal taglio parallelamente alla faccia 010.

2° Cristalli relativamente grandi di anfibolo basaltico.

3° Cristalli di augite senza traccia di metamorfosi nella materia verde.

4° Granuli di magnetite alcuni dei quali circondati da una materia ferruginosa amorfa.

5° Cristallini ben distinti di apatite, specialmente nel campione n° 13, di un colore verde chiaro. (La soluzione nitrica della roccia diede col molibdato d'ammonio molto ben distinta la reazione dell'acido fosforico).

I campioni di roccia provenienti da Antibo e segnati coi n^{i} 22 e 23 si distingnono dalle altre andesite anfiboliche perchè contengono dei grossi cristalli inclusi di anfibolo basaltico. alcuni dei quali misurano in lunghezza più di due centimetri.

Andesiti con aspetto trachitico.

7. Dei tre campioni che pel loro aspetto si rassomigliano alle trachiti quello segnato col n° 26 è quello che meglio d' ogni altro presenta all' esame macroscopico ben distinti i caratteri delle trachiti tipiche. Esso possiede una struttura granulare, è ruvidissimo al tatto, ha un colore bianco giallognolo: vi si osservano macroscopicamente i cristalli di anfibolo basaltico ed in molta maggior quantità dei grani cristallini, vetrosi, bianchi di feldspato triclino.

L'esame microscopico delle sezioni sottili di questi tre campioni mostra che la roccia è formata da una massa fondamentale nella quale predomina la parte amorfa su quella microcristallina. In questa pasta fondamentale trovansi moltissimi cristalli di feldspato triclino non caolinizzati, ma infilirati da essa. Molti di que-

Digitized by Google

sti cristalli esaminati nella luce polarizzata manifestano distintamente una struttura zonare; sono frequenti i geminati secondo le leggi di Baveno e del periclino. Si notano pure pochissimi cristalli di feldspato che a motivo della loro estinzione parallela, e per il loro aspetto vetroso possono essere ritenuti come formati da sanidino.

I cristalli di augite sono molto meno copiosi di quelli di feldspato e contengono, oltre alle inclusioni della massa fondamentale, dei cristallini di magnetite. I cristalli di anfibolo hanno dimensioni maggiori di quelli di augite, e qualcuno di essi presenta un nucleo che manifesta i caratteri dell'augite, per cui si sarebbe autorizzati a ritenere che l'anfibolo deriva da modificazione dell'augite.

Finalmente è da notarsi che disseminate nella roccia trovansi, in quantità relativamente grande, delle plaghe di una materia amorfa di colore bianco giallognolo e che molto probabilmente deriva da un'epigenesi degli elementi cristallini della massa fondamentale della roccia.

Il peso specifico del campione n.° 26 è uguale a 2.49 esso contiene 2,96 per cento di acqua e 53,98 di silice.

L'esame chimico de' cristallini isolati di feldspato triclino dimostrò che essi sono a base di soda e di calce; questi cristalli si decompongono per l'azione dell'acido cloridrico.

Andesiti con aspetto di agglomerato.

8. A primo aspetto le due roccie di questo gruppo sembrano costituite da un conglomerato di frammenti di andesite. Ma nè coll' esame chimico, nè coll' osservazione microscopica si potè scorgere la presenza di una materia cementante. Invece sono inclinato a ritenere che l'aspetto particolare di queste roccie derivi da alterazioni profonde avvenute per azioni esterne. Infatti il campione 19 è pressochè ridotto ad una massa argillosa, e dall'esame delle sezioni sottili che sonosi potute fare col campione 18 si è notata in esso la presenza di tutti i componenti delle andesiti augitiche di Capo d'Aglio, colla sola differenza che tutti i componenti sono profondamente alterati. I cristalli di feldspato sono fortemente caolinizzati, il che non mi fu mai dato di osservare nelle andesiti di questa località.

Digitized by Google

Andesite con aspetto basaltico.

9. Questa roccia ha la medesima composizione mineralogica delle andesiti augitiche di Capo d'Aglio, si differenzia però da queste per la sua struttura non granulare, ma compatta, per la sua frattura scagliosa, e perchè in essa non si distinguono cristalli inclusi porfiricamente e nemmeno è facile riconoscere ad occhio nudo la struttura cristallina. Perciò io credo di poterla considerare come un basalto.

All'esame microscopico si vede che la massa fondamentale da cui è costituita questa roccia è composta da un magma amorfo formato da granulazioni brune e da microliti di feldspato triclino e di augite. Nella massa fondamentale trovansi cristalli allungati di feldspato triclino e di augite che non presentano tracce di metamorfosi in anfibolo. Nella magnetite separata da questa roccia si riscontrò la presenza del titanio.

Andesite spalmata di gesso.

10. La spalmatura di gesso, dal quale é in parte anche infiltrato questo campione di roccia, dipende molto probabilmente da un'azione di contatto esterna.

Nelle sezioni sottili di questa roccia si nota: 1. che nella pasta fondamentale la parte amorfa predomina su quella cristallina; 2. che alcuni cristalli di feldspato presentano un aspetto tabulare a contorni esagonali aventi un nucleo perfettamente ialino nella luce ordinaria e che rimane costantemente oscuro, movendo il preparato, quando lo si esamina coi nicol incrociati; 3. che molte agglomerazioni di magnetite sono disposte in modo da simulare esattamente i contorni di un cristallo di augite, svelando così la loro origine.

La roccia ha un peso specifico eguale a 2,52, contiene il 5.13 per cento di acqua ed il 60,04 di silice. Non so a che attribuire il fatto della maggior copia di silice riscontrata in questo campione di andesite. La polvere della roccia messa nell'acqua vi abbandona il 0,42 per cento del proprio peso. La soluzione acquosa diede molto manifestamente le reazioni del solfato di calcio.

Semiopale compatta retinitica.

11. Questo campione di roccia è formato da una massa com-

Digitized by Google

pattissima afanitica, di colore verde bruno chiaro: è dotata di una lucentezza resinosa e di una frattura concoide, ha una durezza pressochè eguale a quella del quarzo. Il suo peso specifico è 2,22 (media di tre determinazioni eseguite col picnometro alla temperatura di 26°); contiene 2,26 per cento di acqua e 91.18 di silice. Non si fonde al cannello.

Esaminata in sezioni sottili nella luce polarizzata si presenta come formata da una massa trasparente, incolora, nella quale sono disseminati irregolarmente globoliti e sferoliti. Nella luce polarizzata essa appare formata da una massa amorfa nella quale trovansi frammenti di laminette a contorni irregolari che depolarizzano la luce con colori poco vivi. In nessuna di queste laminette puossi notare traccia di geminazione polisintetica caratteristica del feldspato triclino. Perciò è molto probabile che tali frammenti di laminette appartengono a feldspato monoclino. In alcune sezioni, e specialmente in quelle non troppo sottili, i globo-sferoliti presentano chiaramente una struttura zonare e sono così accumulati da impartire alla roccia un aspetto perlitico.

Questa roccia per la sua ricchezza in silice, per la sua infusibilità e per il peso specifico basso deve essere classificata tra le opali compatte retinitiche. Per la sua struttura perlitica però, facendo astrazione dalla composizione chimica, rassomiglia assai alle resiniti (Pechstein). Sarebbe interessante assai di conoscere in quali rapporti essa si trova con le altre rocce. Probabilmente essa è un prodotto di modificazione delle rocce andesitiche.

Sul peso molecolare dello zolfo, del fosforo, del bromo e del jodio in soluzione.

di E. PATERNO' e R. NASINI.

La perfetta correlazione che gli studî di Van't Hoff sulla pressione osmotica dei liquidi hanno dimostrato esistere fra la materia allo stato gassoso e quella che si trova allo stato di soluzione diluita, ha condotto pure ad ammettere che la legge di Avogadro si verifica per le soluzioni diluite come per i gas, purché per le prime in luogo della pressione ordinaria si tenga conto della pres-

Digitized by Google

sione osmotica. Per considerazioni fondate sulla termodinamica, e che non è qui il luogo di esporre, si dimostra poi come la legge di Raoult sopra l'abbassamento sia del punto di congelazione sia della tensione di vapore delle soluzioni, è una conseguenza di questa legge di Avogadro estesa alle soluzioni, di modo che la determinazione del peso molecolare basandosi sull' abbassamento del punto di congelazione è altrettanto legittima di quella fondata sulla densità del vapore. Continuando le ricerche da noi intraprese su questo argomento, è parso a noi importantissimo sia quale conferma della teoria generale delle soluzioni fondata sulla pressione osmotica, sia per lo studio in sè, di esaminare se la legge di Raoult sul punto di congelamento era applicabile anche alla determinazione dei pesi molecolari degli elementi e, in caso affermativo, a quali risultati essa conduceva. Le nostre esperienze non sono ancora complete, nondimeno ci affrettiamo a pubblicare i risultati di quelle già eseguite, in considerazione del grande interesse dell'argomento.

Abbiamo sino ad ora esperimentato sopra lo zolfo, il fosforo, il bromo e il jodio. Le esperienze furono eseguite nel modo già da noi descritto in precedenti pubblicazioni. Per lo zolfo adoperammo come solvente il benzolo e facemmo osservazioni sopra soluzioni di concentrazione assai diversa: trovammo che il coefficiente d'abbassamento si mantiene costante e che l'abbassamento molecolare conduce alla formola S_6 per la molecola, formola che corrisponderebbe al peso molecolare dello zolfo determinato per mezzo della densità di vapore alla temperatura di circa 500°.

Concentrazione	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare per S_6
0,8501	0,2564	49,23
0,2599	0,2693	51,78

Tralasciando pel momento ogni discussione intorno a questi risultati, notiamo soltanto che la concentrazione della soluzione più diluita è tale che gr. 2,28 di zolfo occupano il volume di un litro: ora un litro di vapore di zolfo a 500° e alla pressione di 760 mm. contiene gr. 3 circa di zolfo, mentre alla temperatura di 1000°, quando la molecola è composta di due atomi, soltanto gr. 0,6 circa sono contenuti in un litro: siamo quindi molto più vicini per quello che riguarda lo stato di condensamento dello zolfo nelle soluzioni da noi esperimentate, a quello stato in cui la molecola è rappresentata da sei atomi che non a quello in cui essa

Digitized by Google

consta solo di due. Notisi inoltre che non vi è qui l'intervento del calore: del resto poi non intendiamo affermare che la natura del solvente non possa influire nel senso di produrre delle differenze nella complessità relativa delle molecole di uno stesso corpo, indipendentemente dal loro stato di attenuazione nelle soluzioni.

Per il bromo abbiamo esperimentato in soluzione acquosa e in soluzione nell'acido acetico, sul quale come è noto il bromo non agisce che a caldo. Abbiamo trovato dei numeri che conducono indubbiamente alla formola Br_2.

Soluzione di bromo nell'acqua

Concentrazione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per Br_2
1,391	0,115	18,40

Soluzione di bromo nell'acido acetico.

Concentrazione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per Br_2
1,711	0,2513	40,21

È noto che il bromo si combina coll'acqua per formare un idrato nella soluzione diluita, ciò non può portare notevole differenze nell'abbassamento molecolare, come mostreremo parlando del punto di congelamento di quei composti che si uniscono col solvente per semplice addizione o che si scindono dando origine alla stessa sostanza del solvente, come p. es. un acido in soluzione aquosa che si scinde in anidride e acqua.

Per il jodio abbiamo fatte esperienze in soluzione benzolica e acetica. Dalle soluzioni benzoliche ricaviamo dei numeri che conducono alla formola I_2 quando si opera in soluzioni molto diluite. Per soluzioni più concentrate sembrerebbe che dovesse ammettersi una maggiore complessità molecolare, la qual cosa non è improbabile.

Soluzione di jodio nel benzolo.

Concentrazione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per I_2
2,053	0,151	38,16
0,8360	0,1675	42,54
0,5599	0,1875	49,62

Dalle tre soluzioni acetiche di jodio sulle quali abbiamo esperimentato, ottenemmo numeri costanti per l'abassamento molecolare. Questi non conducono però alla formola I_2, ma bensì ad una formola compresa tra I_2 e I. Questo risultato, se confermato da al-

Digitized by Google

tre esperienze, non deve meravigliare, sapendosi per le esperienze di V. Meyer che la molecola del jodio I_2 si scinde a temperature elevate con facilità molto più grande che non quella degli altri alogeni, e d'altra parte poi sapendosi che di tutti i solventi l'acido acetico è quello che meglio degli altri si presta a queste determinazioni.

Soluzioni di jodio nell'acido acetico.

Concentrazione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
0,8707	0,2009	50,98 per I_2
		25,49 » I
0,8376	0,2029	51,45 » I_2
		25,72 » I
0,4849	0,1956	49,76 » I_2
		24,88 » I

Quanto al fosforo abbiamo esperimentato sopra un prodotto che non era perfettamente puro e per conseguenza altre esperienze sono da farsi: abbiamo trovato dei numeri che condurrebbero ad ammettere un miscuglio di Ph_4 e Ph_2.

Soluzione di fosforo nel benzolo

Concentrazione	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
1,158	0,5526	34,26 per Ph_2
		68,52 per Ph_4

Come è noto, l'abbassamento molecolare dovrebbe essere 49. Crediamo utile di avvertire come V. Meyer a temperature elevate aveva appunto trovato pel fosforo delle densità di vapore che corrispondono a formule intermedie tra Ph_2 e Ph_4.

L' importanza dei risultati esposti è tale da non isfuggire a nessuno e però noi ci asteniamo pel momento da qualunque altra considerazione.

Digitized by Google

Azione dell'azotito di potassio sopra il cloruro ferrico;

del Dr. L. PESCI.

Versando una soluzione di cloruro ferrico in una soluzione di azotito di potassio, si svolge biossido di azoto e si precipita una sostanza fioccosa di colore rosso-bruno, la quale lavata accuratamente, quando siano eliminate tutte le materie eterogenee, entra in soluzione nell'acqua, formando un liquido giallo-rosso, trasparente per trasmissione, torbido per riflessione.

Questo liquido è una soluzione di idrato ferrico e molto verosimilmente di idrato metaferrico.

La preparazione del composto fu condotta nel modo seguente:

In un pallone (chiuso con tappo portante un imbuto a chiave, un tubo adduttore e un tubo a squadra il cui ramo interno si prolungava fino al fondo del recipiente) s' introdusse un sciolto di azotito di potassio puro preparato dall'azotito d'argento col cloruro di potassio. Si scacciò l'aria mediante anidride carbonica, poi, per mezzo dell'imbuto a chiave, si fece arrivare la soluzione di cloruro ferrico impiegando i reagenti nelle proporzioni di una molecola di cloruro ferrico, per otto molecole di azotito di potassio.

Quando le prime porzioni di cloruro ferrico vennero a contatto coll'azotito, il liquido assunse un forte coloramento rosso-bruno, al quale seguì poi un precipitato giallo-rosso. Si manifestò intanto un vivo svolgimento di gas, e dal tubo adduttore si potè raccogliere una massa gassosa la quale depurata coll'idrossido di potassio si residuò a puro biossido di azoto.

Il contenuto del pallone, filtrato fornì l'idrossido ferrico ed un liquido incoloro, nel quale, avendo distrutto l'eccesso di acido nitroso mediante l'urea e l'acido acetico, ed aggiunto acido solforico concentrato, si potè poi riscontrare nettamente la presenza di acido azotico per mezzo o della paratoluidina o del solfato ferroso.

È molto verosimile che la reazione abbia luogo nel modo seguente:

$$Fe_2Cl_6 + 6AzO_2K = (AzO_2)_6Fe_2 + 6ClK$$
$$(AzO_2)_6Fe_2 + H_2O = Fe_2O_2(HO)_2 + 3Az_2O_3$$
$$3Az_2O_3 + H_2O = 2AzO_2H + 4AzO$$
$$Fe_2Cl_6 + 6AzO_2K + 2H_2O = Fe_2O_2(HO)_2 + 6ClK + 2AzO_3H + 4AzO_2.$$

Digitized by Google

Nella preparazione si usò una quantità maggiore di azotito di potassio affinchè l'acido azotico potesse salificarsi.

L'idrato ferrico così ottenuto, purificato mediante lavamento su filtro, o meglio; per mezzo del dializzatore, trattato all'ebollizione con idrossido di sodio purissimo (preparato col sodio metallico) mostrò di non contenere nè cloro, nè acido nitrico, nè acido nitroso.

È solubile nell'acqua, e la sua soluzione non si comporta affatto come i sali ferrici.

Col ferrocianuro di potassio si ha un leggiero coloramento bruno, al quale segue un precipitato pure bruno, se si operi con soluzioni concentrate.

Col ferrocianuro e col solfocianuro di potassio non si ottiene alcun precipitato; col tannino si forma un leggiero coloramento bruno e dopo qualche tempo un precipitato dello stesso colore.

Per l'aggiunta di un alcali o di una traccia di acido solforico o di un solfato o di un sale alcalino qualunque, l'idrato ferrico si coaugula.

L'acido acetico non produce intorbidamento, ma il liquido non si colora di rosso-bruno e sovraffondendo un sale alcalino, per es., il cloruro di sodio, si precipita di nuovo l'idrato ferrico con tutti i suoi caratteri.

L'acido azotico diluito, aggiunto in piccole quantità, non produce intorbidamento; l'acido concentrato precipita l'idrato ferrico lasciando un liquido limpido, scolorito, nel quale col ferrocianuro di potassio si dimostrò la presenza di piccole quantità di ferro. Lasciando però l'acido lungamente in contatto del precipitato, questo si discioglie ed il liquido possiede allora tutte le proprietà dei sali ferrici. L'anidride carbonica non produce intorbidamento.

L'acido cloridrico concentrato produce un forte intorbidamento che svanisce dopo poco tempo con formazione di cloruro ferrico.

La soluzione acquosa d'idrato ferrico scaldata all'ebollizione s'intorbida e deposita grumi rosso-bruni, i quali per raffreddamento si ridisciolgono.

Questo idrato ferrico possiede reazione acida, e ciò si potè nettamente dimostrare per mezzo della fenolftaleina e dell'acido rosolico.

Pare si possa lungamente conservare inalterato.

Facendo reagire col cloruro ferrico, invece dell'azotito di potassio, l'azotito di argento, si ha una spedita reazione e dopo lungo riposo si può separare la soluzione d'idrato ferrico la quale si pre-

Digitized by Google

senta meno colorata in rosso, ma più torbida per riflessione. Questa soluzione contiene tracce di acido azotico e si conserva poco tempo, poichè s'intorbida e deposita una polvere rosso-bruna la quale contiene idrato normale.

Ho detto precedentemente essere molto verosimile che l'idrato ferrico ottenuto in queste condizioni sia l'idrato metaferrico. Difatti le proprietà sopra indicate corrispondono appunto a quelle descritte da Pean De Sanit-Gilles (1) da Scheurer-Kestner (2) e da Debray (3) per quel composto.

Mi riserbo di pubblicare prossimamente nuove notizie intorno a questo idrossido.

Livorno, Accademia Navale, Maggio 1888.

Intorno all'azione dello zolfo sull'aldeide benzoica;

lettera del Dr. A. GAZZARRINI

Signor Direttore,

Nel fascicolo secondo 1888 della *Gazzetta Chimica Italiana* trovai, con molta mia meraviglia, pubblicata sotto il mio nome, una nota dal titolo, *Intorno all' azione dello zolfo sulla aldeide benzoica*.

Tengo perciò a dichiarare che nell' anno decorso, mentre tuttora occupava l'ufficio di assistente alla Cattedra di Chimica Farmaceutica della Università di Pisa, mi occupai di questo argomento e giunsi ad isolare un corpo di forma cristallina ed avente caratteri assai ben definiti; però avendo in quell' epoca domandato ed ottenuto il posto di assistente nel Laboratorio Chimico Municipale di Roma, diretto dal sig. Prof. Longi, interruppi lo studio del corpo ottenuto, astenendomi da qualunque pubblicazione in proposito, perchè non mi credetti giunto a risultati degni di nota.

E poichè la nota sopra citata fu compilata e pubblicata dal sig. Prof. Barbaglia ed a mia completa insaputa, così intendo, che al prof. Barbaglia stesso spetti tutto il merito di tale pubblicazione.

(1) Ann. de Phys, et de Chimie [3] T. 46, fog. 47.
(2) Opera citata [3] T. 57, 131.
(3) Comptes Rend. **68**, 913.

Digitized by Google

Io le sarò grato, Chiarissimo sig. Professore, se vorrà compiacersi di rendere pubblica questa mia dichiarazione, e mentre le ne anticipo i miei più sentiti ringraziamenti, con i sensi della mia più alta ammirazione e rispetto mi pregio professarmi.

Roma 8 luglio 1888.

Di lei devotissimo
A. GAZZARRINI

Alcuni nuovi composti fluorurati del vanadio;

nota I. di A. PICCINI e G. GIORGIS (1).

Tra le diverse serie di composti, che il vanadio è capace di dare, al di sotto del limite VX_5, quella corrispondente al biossido si distingue per la sua stabilità relativamente grande. Allo scopo di mettere in relazione il vanadio con altri elementi capaci di dare composti della forma RX_4 e di accumulare ancora nuovi esempi delle parziali analogie che un solo elemento può avere con molti altri, anche di gruppi diversi, quando si considerino le forme simili di combinazione ci siamo occupati di preparare dei fluossisali corrispondenti al VO_2; sia perchè il fluoro suole, in generale, impartire una maggiore stabilità ai composti inferiori, sia perchè fa comparire delle analogie, che invano si cercherebbero con altri mezzi.

Quello che si sa sull' argomento da Berzelius in poi è ben poco. Guayard (2) dimostrò che trattando l'acido vanadico con acido fluoridrico e con alcool si ottiene un liquido azzurro, che, quando si concentra, diventa verde e lascia per svaporamento un residuo verde-cupo. L'unico fluossisale, corrispondente al biossido di vanadio, descritto con precisione è l' ipofluossivanadato ammonico di Baker. Per ottenerlo si scioglie il pentossido di vanadio nell' acido fluoridrico, si fa passare nella soluzione una corrente d'idrogeno solforato e si filtra il liquido divenuto azzurro. Aggiungendo fluoruro di ammonio si separano dei cristalli azzurri, monoclini che hanno la formola $2NH_4Fl.VOFl_2+H_2O$ (3).

Noi avremmo atteso a pubblicare le nostre ricerche, ancora

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.
(2) Bull. Soc. Chim. XXV, 350.
(3) Ann. d. Chim. CCII, 262.

Digitized by Google

incomplete, se non fosse di recente comparso un lungo lavoro del Ditte (1), nel quale egli comincia a sottoporre a nuovi siudî tutte le serie di composti dati dal vanadio *allo scopo di dedurre qualche conclusiane ben fondata sul posto che converrebbe assegnargli*.

Lo scopo che noi ci prefiggiamo, e a cui abbiamo già accennato, è molto più modesto: d'altra parte dopo i molti lavori sperimentali fatti sul vanadio e dopo le speculazioni del Mendelejeff la posizione di questo elemento non lascia, almeno ci sembra, luogo ad alcun dubbio.

Se si scioglie nell' acido fluoridrico acquoso il metavanadato ammonico e si tratta con anidride solforosa, a caldo, si ottiene un liquido azzurro che neutralizzato con ammoniaca e addizionato di fluoruro ammonico neutro lascia precipitare una polvere cristallina, azzurrognola. Dopo averla raccolta sul filtro, lavata con pochissima acqua e spremuta fortemente tra carta bibula si può purificare sciogliendola di nuovo. Dapprincipio si separano dei prismi monoclini, che hanno la composizione del sale di Baker, poi si formano dei cristalli piccoli, splendenti, di colore azzurro. Sono ottaedri monometrici, talvolta modificati dalle facce del cubo, si sciolgono bene nell'acqua, dando un liquido azzurro, da cui il fluoruro di ammonio separa il sale primitivo. In questa sostanza si può riconoscere la presenza del fluoro, del vanadio e dell'ammoniaca. Il vanadio fu da noi determinato mediante la riduzione subìta dal permanganato potassico; il fluoro col processo di Penfield (2) e l'ammoniaca distillando la sostanza con soda sciolta nell' acqua e raccogliendo il distillato nell'acido cloridcico $\frac{N}{2}$ che veniva rititolato con potassa $\frac{N}{20}$. Ottenemmo così dei numeri che si accor-

(1) Ann. Phys. Chim. XIII, (6), 190

(2) Chem. News. XXXIX, 197. Il metodo consiste nel convertire il fluoro in fluoruro di silicio e fare assorbire questo da una soluzione idroalcoolica di cloruro potassico. Si precipita così idrofluosilicato potassico e si libera dell'acido cloridrico, che si determina con una soluzione alcalina titolata.

Digitized by Google

dano colla formola $VOFl_2 3NH_4Fl$, come si vede dalla seguente tabella :

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	media
V= 51	23,63	23,69	23,80	23,81	23,14	—	—	—	—	23,61
O= 16	7,40	—	—	—	—	—	—	—	—	
Fl_3= 95	43,98	—	—	—	—	43,83	45,03	—	—	44,43
$3NH_4$= 54	24,99	—	—	—	—	—	—	24,33	25,15	24,74
$VOFl_3.3NH_4Fl$=216	100,00									

che raccoglie i risultati di tutte queste determinazioni.

I gr. 0,2855 di sostanza decolorarono 13,27 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

II gr. 0,4567 di sostanza decolorarono 21,42 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

III gr. 0,5214 di sostanza decolorarono 23,82 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

IV gr. 0,2836 di sostanza decolorarono 12,87 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

V Per gr. 0,2763 si impiegarono 42,5 cc. di ammoniaca $\frac{N}{20}$

VI Per gr. 0,2541 si impiegarono 40,15 cc. di ammoniaca $\frac{N}{20}$

VII gr. 0,3843 saturarono 10,39 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

VIII gr. 0,2000 saturarono 5,5 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

Questo fluossisale che chiameremo *ipofluossivanadato ammonico ottaedrico* ha il comportamento generale dei termini appartenenti alla forma VX_4.

Ci parve di qualche interesse il tentare se fosse stato possibile di sostituire l'ossigeno col fluoro e ottenere così un ipofluovanadato, e perciò abbiamo trattato il $VOFl_2.3NH_4Fl$ con acido fluoridrico concentrato. Dalla soluzione di colore azzurro intenso cristallizzarono, dopo qualche giorno, dei prismi monoclini, trasparenti che analizzammo.

Digitized by Google

Gr. 0,3105 decolorarono 16,03 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

Gr. 0,3025 decolorarono 15,54 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

In 100 parti:

	I	II	calcolato per $VOFl_2.2NH_4Fl+H_2O$
V	26,33	26,19	25,88

avevamo dunque ottenuto il sale di Baker, il quale, alla sua volta, ridisciolto nell' acido fluoridrico concentrato ricristallizza inalterato.

Oltre che col processo sopra descritto, si può ottenere l' ipofluossivanadato ottaedrico riducendo col polo negativo di una batteria elettrica, il metavanadato ammonico, acidificato con acido fluoridrico e addizionato di fluoruro ammonico. Si impiega vantaggiosamente l'apparecchio, di cui uno di noi si servì per preparare il fluotitanito ammonico basico (1). Dopo qualche ora il liquido diviene azzurro e quindi comincia a precipitarsi una polvere cristallina. Si può seguire anche il metodo di Guyard, ridurre cioè la soluzione fluoridrica di acido vanadico mediante l' alcool e aggiungere poi fluoruro ammonico. Se questo non è in grande eccesso, il liquido azzurro si mantiene dapprincipio trasparente ma, per evaporazione spontanea, lascia deporre l'ipofluossivanadato ammonico in cristalli ben definiti. I cristalli che si depongono in principio sono azzurri, poi se ne depongono di colore diverso che varia dal celeste al verde. Intanto anche l'acqua madre diviene di un verde sempre più chiaro e finalmente gialla. Allora si depongono dei cristalli ottaedrici di un bel colore giallo di cromo.

Questa nuova sostanza appartiene alla serie vanadica normale e si è formata per l'azione dell'ossigeno atmosferico sulla soluzione acquosa di ipofluossivanadato ammonico ottaedrico. Noi l' abbiamo potuta ottenere direttamente partendo dall'acido vanadico. Si scioglie questo in un eccesso di acido fluoridrico, che si neutralizza poi con ammoniaca, mentre il liquido è ancora caldo: per raffreddamento si ottiene una massa abbondante di cristalli ottaedrici, solubili nell'acqua. L'ammoniaca non deve essere aggiunta in eccesso, altrimenti si ottiene, insieme ai cristalli gialli, una polvere bianca cristallina; un eccesso fortissimo di ammoniaca è capace di decomporre anche i cristalli già formati dando la stessa sostanza

(1) R. Accademia dei Lincei. Transunti, 1885.

Digitized by Google

bianca. I cristalli ottaedrici, gialli contengono vanadio, fluoro, ammonio ed ossigeno. Il vanadio fu determinato o per mezzo del permanganato potassico (dopo avere ridotto la sostanza con anidride solforosa) oppure ricorrendo alla calcinazione moderata, in contatto dell'aria. A 100°. la sostanza non perde di peso anche dopo molte ore; a temperatura più elevata comincia un imbrunimento e si sviluppano dei fumi bianchi; arrivati al rosso incipiente si ha un residuo rosso bruno, che non emette più fumi; questo, bagnato con acido azotico, poi riscaldato lentamente di nuovo fino a fare svaporare l' acido e calcinato con precauzione, prende un color cannella e non cambia più di peso per quanto lo si riscaldi; si ha allora del pentossido di vanadio puro. Affinchè la determinazione riesca bene occorre la massima cautela. Il fluoro e l'ammoniaca si determinarono coi soliti metodi. Le analisi furono eseguite sopra saggi ottenuti da più preparazioni fatte partendo sia dall'acido vanadico, sia dall'ipofluossivanadato ammonico ottaedrico.

I gr. 0,4609 di sostanza, previamente ridotta, decolorarono cc. 21,4 di permanganato $\frac{N}{10}$

II gr. 0,5828 di sostanza dettero gr. 0,2493 di pentossido di vanadio

III Per gr. 0,3011 di sostanza si impiegarono cc. 37,73 di potassa $\frac{N}{20}$

IV » gr. 0,3040 di sostanza si impiegarono cc. 38,03 di potassa $\frac{N}{20}$

V » gr. 0,3095 di sostanza si impiegarono cc. 38,54 di potassa $\frac{N}{20}$

VI » gr. 0,3321 saturarono cc. 9,46 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

VII » gr. 0,3109 saturarono cc. 8,86 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

VIII » gr. 0,3931 saturarono cc. 11,44 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

IX » gr. 0,3311 saturarono cc. 9,44 di acido cloridrico $\frac{N}{2}$

Digitized by Google

Queste esperienze conducono alla formola $VO_2Fl.3NH_4Fl$, come risulta dalla seguente tabella:

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	media
V= 51	23,94	23,44	23,97	—	35,65	—	—	—	—	—	23,70
O_2= 32	15,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Fl_4= 76	35,68	—	—	35,71	—	35,90	—	—	—	—	35,75
$3NH_4$= 54	25,36	—	—	—	—	—	25,63	25,64	26,19	25,66	25,78
$VO_2Fl.3NH_4Fl$=213	100,00										

Come si vede i risultati delle analisi si accordano molto bene tra loro e con quelli calcolati per la formola $VO_2Fl.3NH_4Fl$, sulla quale quindi non può cader dubbio. La sostanza bianca, cristallina, che si ottiene facendo agire l'ammoniaca sulla soluzione concentrata di questo fluossisale non contiene fluoro ed è metavanadato ammonico, come si rileva dalla seguente determinazione di vanadio:

Gr. 0,4024 di sost. ridotti con SO_2 scolorarono cc. 34,32 di permanganato $\frac{N}{10}$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per NH_4VO_3
V	43,3	43,52

Quindi l'azione dell'ammoniaca può rappresentarsi così:

$$VO_2Fl + (NH_4)_2O = NH_4VO_3 + NH_4Fl.$$

Il metavanadato formatosi si separe per il fluoruro di ammonio contenuto nel liquido.

Il Baker, molti anni sono, intraprese lo studio dei fluossisali di vanadio per compararli con quelli di niobio e, tra gli altri, descrisse un fluossivanadato ammonico che cristallizzava in forma di piramidi semplici o modificate, che somigliavano a degli ottaedri regolari ma agivano sulla luce polarizzata. Di più questa sostanza dava coll' acido fluoridrico un fluossisale aciculare, le cui analisi sono assai discordanti, talmentechè l'autore fu costretto a darne la formola dietro l'analogia col fluossivanadato potassico aciculare. Anche il nostro composto ottaedrico giallo presenta le forme dell'ottaedro regolare, modificato dal cubo, e agisce sulla luce polarizzata; anche questo si scioglie nell'acido fluoridrico acquoso trasformandosi in una sostanza aciculare, le cui analisi non ci hanno dato per ora numeri soddisfacenti. Ci sarebbe dunque da dubitare che il Baker e noi fossimo giunti per diverse vie alla stessa sostanza; ma le sue analisi e la formola $12NH_4Fl.V_2O_5.2VOFl_3$ che

Digitized by Google

se ne deduce si allontanano troppo dalle nostre, per quel che riguarda il fluoro, perchè si possa attribuire la differenza al metodo seguito. Egli infatti trova in media il 39,42 %, di fluoro in accordo colla formola, del resto assai complessa, da lui attribuita alla sostanza, che esigerebbe il 38,98 %; mentre noi non trovammo mai più del 35,90 %. I valori per il vanadio e per l'ammoniaca, che si deducono dalla formola di Baker sono assai vicini a quelli che si deducono dalla nostra.

Sia comunque, il *fluossivanadato ottaedrico normale* ora descritto, $VO_2Fl.3NH_4Fl$, presenta per la forma cristallina, una stretta relazione coll'ipofluossivanadato ammonico pure ottaedrico. L'egregio dott. Bucca che ha esaminato i cristalli delle due sostanze ci comunica gentilmente quanto segue: Tutti e due i sali sono monometrici; l'uno (l'ipofluossivanadato) presenta quasi solo l'ottaedro (111) l'altro anche le facce del cubo (100). Però ambedue offrono delle anomalie ottiche, come l'allume, ossia alla luce polarizzata, fra i nicols incrociati, non si estinguono, ma rimangono luminosi. Ciò dipende da tensioni interne sviluppatesi dopo il consolidamento dei cristalli.

Si noti poi che i due sali contengono lo stesso numero di atomi:

$$VOOFl.3NH_4Fl$$
$$VOFlFl.3NH_4Fl$$

e ci offrono il secondo caso di isomorfismo fra composti di uno stesso elemento, appartenente a serie diverse, poichè il primo (e anche ben più spiccato perchè si riferisce al sistema trimetrico) fu additato dal prof. Mauro per il fluossimolibdato ammonico ($MO_2Fl_2.2NH_4Fl$) e l'ipofluossimolibdato ammonico ($MOFl_3.2NH_4Fl$) da lui scoperti, e descritti in una Memoria già presentata all'Accademia dei Lincei (1).

Di più, comparando il fluossivanadato ammonico ottaedrico col fluossiniobato ($NbOFl_3.3NH_4Fl$) e col fluossitantalato ($TaOFl_3.3NH_4Fl$) corrispondenti mentre si scorge un'analogia per il numero di molecole di fluoruro di ammonio combinato colle fluoanidridi acide, per la forma cristallina si nota una differenza nella composizione delle fluoanidridi stesse. Le quali, pure mantenendosi nella stessa forma limite RX_5, contengono un numero diverso di atomi. Questo divario nella composizione può mettersi in rapporto con la cre-

(1) Gaz. Ch. Ital. t. XVIII, p. 120.

Digitized by Google

potassico e ammonico ordinarî sono $NbOFl_3.2KFl$, $NbOFl_3.2NH_4Fl$ mentre il tantalio (Nb = 94, Ta = 182) dà, in corrispondenza, i fluotantalati $TaFl_5.2KFl$, $TaFl_5.2NH_4Fl$. E, come il niobio dà, sebbene più difficilmente del tantalio, alcuni fluosali (colla fluoanidride $NbFl_5$), così anche il vanadio potrà, in determinate condizioni, dare dei fluossisali, la cui fluoanidride sia più ricca di fluoro. Del resto nel vanadio, come in quello che serve a collegare i due sottogruppi del gruppo V, non si poteva prevedere, neppure per i composti fluorurati, una completa analogia col niobio e col tantalio.

Il fluossivanadato e l' ipofluossivanadato ammonici ottaedrici, avendo un numero diverso di atomi, non possono dunque prender posto nella serie di termini isomorfi:

$$NbOFl_3.3NH_4Fl, TaOFl_3.3NH_4Fl, ZrFl_4.3NH_4Fl, TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$$

ma invece si potrebbero mettere in relazione con alcuni fluosali della forma RX_3 p. es. con $FeFl_3.3NH_4Fl$ con $CrFl_3.3NH_4Fl$, che cristallizzano nel sistema regolare in cubi od ottaedri e contengono lo stesso numero di atomi:

$$VO_2Fl.3NH_4Fl$$
$$VOFl_2.3NH_4Fl$$
$$Fe\,Fl_3.3NH_4Fl$$
$$Cr\,Fl_3.3NH_4Fl.$$

Anche qualora si voglia ammettere che le forme cubiche od ottaedriche regolari non siano, da sole, sufficienti a costituire il vero e proprio isomorfismo non si può disconoscere che in tutti questi composti contenenti tre molecole di fluoruro di ammonio l'identità della forma cristallina, non può essere casuale. Ci guarderemmo bene dal discutere se si debba domandare la spiegazione del fenomeno al così detto *isomorfismo di massa* o ad altre simili nozioni; vogliamo soltanto richiamare l' attenzione sul fatto. In quanto poi si riferisce all' ipofluossivanadato e al fluossivanadato ammonico ottaedrici crediamo potere assicurare il perfetto isomorfismo, giacchè sono capaci di deporsi nello stesso cristallo.

L'ossidazione che l'ipofluossivanadato ammonico subisce, quando si trova sciolto, in presenza dell'aria, e la sua trasformazione in fluossivanadato ammonico può esprimersi coll'equazione seguente:

$$2VOFl_2 + H_2O + O = 2VO_2Fl + 2HFl.$$

Abbiamo tentato di preparare un ipofluossivanadato ammonico

Digitized by Google

contenente una sola molecola di fluoruro di ammonio, e perciò abbiamo ridotto colla pila una soluzione fluoridrica di metavanadato ammonico. Il liquido azzurro lasciò deporre delle croste cristalline, che non dettero per ora all'analisi numeri soddisfacenti.

Trattando con fluoridrato potassico la soluzione di metavanadato ammonico ridotta con SO_2 si ottengono, per svaporamento del liquido azzurro, delle croste cristalline azzurro-celesti che hanno la composizione $VOFl_2.2KFl$ come si vede dalle seguenti analisi:

		I	II	III	IV	media
V= 51	23,09	23,06	23,11	—	—	23,08
O= 16	7,24	—	—	—	—	—
Fl_4= 76	34,38	—	—	34,02	32,95	33,48
K_2= 78	35,29	—	—	—	—	—
$VOFl_2.2KFl$=221	100,00					

I Gr. 0,4377 decolorarono 19,80 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

II Gr. 0,2818 decolorarono 12,77 cc. di permanganato $\frac{N}{10}$

III Per gr. 0,2144 si impiegarono 25,6 cc. di ammoniaca $\frac{N}{20}$

IV Per gr. 0,2504 si impiegarono 28,95 cc. di ammoniaca $\frac{N}{20}$

Sciogliendo l'anidride vanadica nell'acido fluoridrico, aggiungendo la quantità di fluoridrato potassico, voluta dalla formula $VOFl_2.2KFl$, e riducendo colla pila, si ottiene un liquido azzurro verdastro, che, per svaporamento dà dei cristalli, la cui analisi non è ancora completa.

« Altri esperimenti sono in corso sui quali ritorneremo fra breve ».

Digitized by Google

Contribuzione allo studio del cromato basico di rame.

nota del Dr. L. BALBIANO.

Se ad una soluzione di solfato ramico, contenente un peso molecolare di sale disciolto, si aggiunge una soluzione di cromato neutro di ammonio, che contiene pure un peso molecolare di sale disciolto, si ha immediatamente un precipitato giallo-bruno di cromato basico di rame.

Riguardo alla composizione di questo sale basico le opinioni sono diverse. Freese (1) dice che trattando soluzioni di solfato ramico con cromato neutro di potassio si ha il cromato doppio,

$$K_2Cu_3Cr_3O_{13}, 2\,acq.$$

che coll'acqua bollente si decompone in

$$K_2Cr_2O_7 \text{ e } Cu_3CrO_6, 2\,acq.$$

Lo stesso composto doppio si forma, secondo Knop, trattando l'idrato ramico con una soluzione di dicromato potassico. Al contrario Man. Rosenfeld (2) ha dimostrato che il cromato di rame e di potassio non esiste, che, sia in soluzioni concentrate quanto diluite, tanto a caldo che a freddo, si precipita sempre il cromato basico di rame

$$Cu_3O_6Cr.2\,acq.$$

e questo stesso composto si ottiene anche col processo di Knop.

Com'era da prevedersi, il cromato neutro di ammonio precipita il solfato ramico nello stesso modo, e difatti il precipitato ottenuto mischiando a freddo le soluzioni di un peso molecolare di due sali diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,4707 di sostanza disseccata a 100-110° diedero gr. 0,2975 di CuO e gr. 0,0997 di Cr_2O_3.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $Cu_3CrO_6 2\,acq.$
CuO	63,1	63,58
CrO_3	27,8	26,80

(1) Berliner Berichte. T. II, p. 478.
(2) Berliner Berichte. T. XIII, p. 1469.

Digitized by Google

Lo stesso composto si genera a caldo, perchè il cromato ottenuto contiene 63,19 % di CuO.

In detta reazione il rame non passa tutto allo stato insolubile, cioè sotto forma di cromato basico, quantunque si trovi un eccesso di cromato d'ammonio, ma, per ottenere una soluzione scevra di rame, bisogna aggiungere una certa quantità di ammoniaca, che fa precipitare un composto dall'aspetto fisico del cromato basico formatosi nella prima fase della reazione. La reazione è perciò più complicata perchè si formano contemporaneamente composti di rame e di cromo solubili insieme al cromato basico insolubile, ed è per questa ragione che ho creduto bene di seguirla passo a passo e tentare di spiegarne il meccanismo, determinando dapprima la composizione del precipitato che si ottiene coll'aggiunta dell' ammoniaca, in seguito le quantità rispettive dei due composti di rame insolubili che si originano.

Grammi 24,95 di solfato ramico, depurato mediante ripetute cristallizzazioni previa bollitura con poco acido nitrico, sciolti in 100 cc. di acqua, vennero trattati a caldo con una soluzione di cromato neutro di ammonio contenente in 100 cc. gr. 15,26 di sale, ed il precipitato ottenuto ben lavato diede all'analisi la quantità di CuO corrispondente alla formola $(CuO)_3CrO_3 2$ acq.

Gr. 0,3122 di sostanza seccata a 110° diedero gr. 0,1973 di CuO.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
CuO	63,19	63,58

Il liquido filtrato, colorato in giallo-verde con una punta di rosso, si trattò con ammoniaca acquosa diluita, fino a che il precipitato giallo-bruno formatosi, cominciava a ridisciogliersi. Il precipitato ben lavato venne disseccato a 110° e sottoposto all' analisi.

Gr. 0,5204 di sostanza diedero gr. 0,332 di CuO e gr. 0,1086 di Cr_2O_3.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato $(CuO)_3CrO_3 2$ acq.
CuO	63,79	63,58
CrO_3	27,40	26,80.

Il composto precipitato dall' ammoniaca acquosa è quindi lo

Digitized by Google

stesso cromato basico che si deposita nella prima fase della reazione.

Ho determinato in seguito la quantità di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq. che si forma nella prima fase della reazione.

Gr. 0,7485 di solfato ramico con 5 molecole di acqua, e gr. 0,4572 di cromato neutro di ammonio, diedero gr. 0,2265 di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq. disseccato a 110°.

Le acque di lavaggio svaporate al volume primitivo delle soluzioni vennero addizionate di gr. 0,068 di ammoniaca, avendo dedotto da un saggio preliminare che tale quantità era necessaria per la precipitazione completa del rame allo stato di cromato basico; il precipitato di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq. raccolto, lavato e disseccato a 100° pesava gr. 0,1475.

Il liquido risultante dalla filtrazione unito alle acque di lavaggio era colorato intensamente in giallo-chiaro, ciò che indicava la presenza di un eccesso di cromato ammonico, perciò si dosò la quantità di acido cromico sciolto e si ottenne gr. 0,154 di Cr_2O_3.

Da questi dati analitici si ha che la reazione fra solfato ramico e cromato ammonico può rappresentarsi colle equazioni seguenti:

I^a fase: $5(CuOSO_3.5H_2O) + 5(NH_4)_2OCrO_3 = 3H_2O + (CuO)_3Cr_3.$
$2H_2O + 2CuOCr_2O_6 + 5(NH_4)_2OSO_3.$

II^a fase: $3CuOCr_2O_6 + 10NH_3 + 7H_2O = (CuO)_3CrO_3 2H_2O +$
$+ 5(NH_4)_2OCrO_3.$

Difatti secondo queste equazioni si calcola che

Gr. 0,7485 di $CuSO_4.5H_2O$ reagendo con gr. 0,4572 di $(NH_4)_2CrO_1$ devono dare:

	calcolato	trovato
I^a fase	gr. 0,2253 di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq.	gr. 0,2265,
aggiunto	gr. 0,067 di H_3N	gr. 0,068,
II^a fase	gr. 0,1496 di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq.	gr. 0,1475,
e	gr. 0,1528 di Cr_2O_3	gr. 0,154.

corrispondenti a

gr. 0,3048 di $(NH_4)_2CrO_4$ gr. 0,307.

L' aggiunta di ammoniaca può far precipitare completamente il rame allo stato di cromato basico e la reazione deve in questo caso rappresentarsi coll'equazione

$$3(CuOSO_3,3H_2O) + (NH_4)_2OCrO_3 + 4NH_3 = (CuO)_3CrO_3 2H_2O +$$
$$+ 3(NH_4)_2OSO_3 + H_2O.$$

Digitized by Google

Infatti adoperando

gr. 0,7485 di $CuSO_4 5H_2O$
gr. 0,1524 di $(NH_4)_2CrO_4$
gr. 0,068 di H_3N

si ottenne

gr. 0,375 di $(CuO)_3CrO_3 2$ acq.

mentre la soprascritta equazione ne richiede gr. 0,3749 ed il liquido filtrato era scolorito. Un'ultima prova che in prima fase di reazione si forma veramente il dicromato di rame si ha nel seguente fatto.

Se si tratta del cromato basico di rame con acido cromico, si ha una soluzione completa solo quando i pesi dei due composti stanno nei rapporti

$$(CuO)_3CrO_3 2\,acq + 5CrO_3 = 3CuOCr_2O_6.$$

In questa soluzione non esiste acido cromico libero perchè l'acqua ossigenata neutra non dà l'acido percromico.

Ho tentato di separare il dicromato di rame evaporando la soluzione a bagno maria; si ottiene una massa amorfa, solubile parzialmente nell'acqua, e nella soluzione acquosa si trova libero dell'acido cromico riconoscibile coll'acqua ossigenata neutra. La stessa decomposizione ha luogo evaporando la soluzione nel vuoto sull'acido solforico, e da questo posso confermare l'osservazione di Freese (Gmelin Kraut vol. III, p. 698) in contradizione colle esperienze di Dröge (Jah. 1857, p. 248) il quale dice di avere ottenuto un dicromato di rame cristallizzato che colla bollitura con acqua forma il cromato basico.

L'aggiunta di alcole alla soluzione acquosa di dicromato ramico fa depositare lentamente una polvere verde-giallo-bruna, che è per la massima parte ossido di cromo, mentre il rame passa in soluzione sotto forma di acetato. La spiegazione più semplice di questo fatto è che si formi di nuovo coll'aggiunta di alcole il cromato basico e l'acido cromico messo in libertà ossidi l'alcole trasformandolo in acido acetico.

Digitized by Google

Ricerche chimiche sulle capsule surrenali;

nota del Dr. F. MARINO-Zuco (1).

Le ricerche chimiche sulle capsule surrenali sono molto limitate riducendosi esse a studî incompleti sulla materia colorante (2), o a ricerche speciali su qualche sostanza in esse contenuta. Wirshow e Neukomm, trovarono la leucina, Cloëz e Vulpian l' acido ippurico l' acido taurocolico, il cloruro di potassio e l'acido benzoico.

Nel 1883 i proff. Foà e Pallacani (3) si occoparono distesamente sulla azione tossica dell' estratto acquoso di questo organo.

Essi constatarono come l'estratto delle capsule surrenali fresche injettato su cani, conigli, rane riesce sempre velenoso. Cercarono ancora di studiare, quale fosse la sostanza che producesse simile veneficio, ma le loro ricerche furono infruttuose, però separarono una ptomaina, che non poterono identificare, la quale non aveva alcuna azione tossica sugli animali.

Io cominciai le mie ricerche col constatare la velenosità dell'estratto di quest'organo e potei assicurarmi, come basta qualche centimetro cubico dell'estratto acquoso di poche capsule per produrre la morte, anche in grossi conigli.

Il fatto più sorprendente che ho potuto notare fin dal principio delle mie ricerche fu che la velenosità dell'estratto acquoso sparisce tosto che questo si tratti sia con un acido sia con una base. Lo stesso estratto che prima riusciva letale è, dopo simile trattamento, diventato completamente innocuo. 50 capsule nettate meccanicamente di tutto il grasso aderente furono pestate fino a farne una poltiglia, mescolate con un litro di acqua distillata e fatte digerire a caldo a bagno maria per parecchie ore. Fu passato per cencio il liquido freddo, spremuto il residuo e l'estratto otte-

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Vulpian, Gaz. med. de Paris 1858, n. 24. — Vulpian e Cloëz, C. R. 1857 II, 10. — Wirchow, Archiv. f. prot. Anat. XII, 181. — Harley, Breit. a foreign. medic. chem. Review 1858 XLI.

(3) Archivio delle scienze mediche V. VII, fasc. 2°, 1883.

Digitized by Google

nuto messo a concentrare a bagno maria. Depositate tutte le materie albuminoidi, si filtra per carta, si ha così un liquido limpidissimo, che si porta a secchezza sempre a bagno maria; si riprende con acqua e si riporta a secchezza di nuovo e si filtra finchè si arriva ad avere un residuo, il quale si scioglie completamente in acqua colorandola di un rosso vinoso di reazione leggermente acida.

L'estratto fu portato alla diluizione di 200 c.c. ed 1 c.c. iniettato sotto la cute di un grosso coniglio ha prodotto in cinque minuti la morte.

Il liquido fu trattato con acetato basico di piombo ed il precipitato abbondante fu raccolto sopra un filtro e lavato.

Trattato il liquido filtrato con una corrente d'idrogeno solforato, separato il solfuro di piombo e concentrato a bagno maria, rimase un residuo sciropposo colorato in rosso fortemente acido, il quale fu di nuovo ripreso con acqua e svaporato sino a scacciare tutto l'acido acetico. Questo estratto fu portato alla concentrazione di sopra e reso alcalino con carbonato sodico: injettato in un coniglio riuscì completamente innocuo anche dato in dosi vistose.

Il precipitato piombico fu sospeso in acqua acida per acido cloridrico e trattato con una corrente di idrogeno solforato. Filtrato il liquido e svaporato a bagno maria, si ebbe un residuo sciropposo fortemente colorato in rosso, il quale fu sciolto nella quantità di acqua pesata come sopra, reso leggermente alcalino con carbonato sodico e injettato in un coniglio. L' estratto era diventato completamente innocuo. Ma un'esperienza più decisiva fu la seguente:

L'estratto acquoso velenoso se si tratta con acido cloridrico e si svapora il liquido sino a mandare via l'eccesso di acido tanto a caldo a bagno maria, che nel vuoto, si ha sempre un' estratto, il quale injettato in un coniglio tal quale o reso alcalino con carbonato sodico, è sempre completamente innocuo, quantunque amministrato in dosi vistose. Lo stesso dicasi se l'estratto trattasi con barite o con qualunque alcale forte.

Constatato questo fatto e preveduta l' impossibilità o almeno l'immensa difficoltà di potere isolare la materia velenosa, tanto più che i solventi neutri etere, benzina, cloroformio, alcool amilico, non si prestano all'estrazione di essa, nel dubbio che la sostanza velenosa sia una di quelle che sotto l'azione degli acidi o delle basi possono scindersi in prodotti innocui, andai alla ricerca della base, la quale quantunque innocua, nelle condizioni ac-

Digitized by Google

cennate pure pare formare uno dei prodotti più rilevanti dell' estratto.

Vari sono i metodi che io ho cercato d'impiegare per potere ottenere la base. L'estratto acquoso acidificato con acido solforico o cloridrico dà abbondanti precipitati tanto col joduro di bismnto e potassio, col joduro di mercurio e potassio, quanto col cloruro mercurico e altri reattivi di separazione; però quando si va a decomporre questi precipitati o non vi si riesce o vi si riesce molto incompletamente restando quasi tutta la base allo stato insolubile. Il cloruro d'oro non si può subito adoperare sull'estratto acquoso, perchè dà un precipitato bruno in mezzo a un liquido rosso porpora e poi una grande riduzione di oro metallico. Il cloruro di platino dà nelle soluzioni molto concentrate un precipitato cristallino di cloroplatinato potassico essendo le capsule molto ricche di sali alcalini. Il metodo che mi ha dato dei risultati soddisfacenti è il seguente:

500 capsule surrenali nettate con diligenza di tutto il grasso esterno, pestate e diluite in molt'acqua distillata nel rapporto di cinque volte circa il volume di esse furono messe a scaldare a bagno maria per quattro o cinque ore. Il liquido acquoso freddo fu filtrato per cencio, il residuo spremuto e ripetuto di nuovo il trattamento per quattro volte.

Al liquido acquoso fu aggiunto un egual volume di alcool commerciale. previamente purificato e mezzo volume di etere: in questo modo si precipitano tutte le sostanze proteiche solubili. Si distilla l'etere e l'alcool ed il liquido acquoso si concentra e quando è raffreddato completamente si filtra per carta e così si separano le poche materie grasse rimaste sciolte.

L'estratto acquoso si presenta fortemente colorato in rosso e di leggiera reazione acida alle carte. Si precipita il liquido così ottenuto con acetato neutro di piombo; si ha in soluzione acida un precipitato abbondante bruno, il quale si separa per filtro. Il liquido filtrato fu precipitato con acetato basico di piombo con che si ebbe un abbondante precipitato bianco sporco formato di cloruro di piombo e sale di piombo organici. Siccome questi ultimi sono solubili nell'eccesso del reattivo, bisogna aver cura di non metterne che un piccolo eccesso e di ripetere più volte questo trattamento curando di eliminare l' eccesso di piombo con l' idrogeno solforato, concentrare il liquido e riprecipitare di nuovo. Il liquido così preparato si acidifica con acido cloridrico e si scaccia l'eccesso d'acido a bagno maria o nel vuoto.

Digitized by Google

Esso precipita con tutti i reattivi generali:

Col joduro di bismuto e potassio dà un precipitato giallo aranciato fioccoso solubile nell'eccesso di reattivo.

Col joduro di mercurio e potassio dà un precipitato bianco fioccoso solubile nell'eccesso del reattivo.

Col cloruro mercurico, quando il liquido è ben purificato coll'acetato basico di piombo, non dà precipitato, altrimenti dà un precipitato bianco fioccoso.

Coll'acido picrico dà un piccolo precipitato, che si raccoglie in fondo del vaso.

Col cloruro di platino dà un precipitato cristallino ottaedrico di cloroplatinato potassico.

Col cloruro d'oro dà un precipitato giallo fioccoso, quando il liquido è ben depurato, altrimenti dà un precipitato bruno fioccoso mentre il liquido si colora in rosso porpora, colorazione dovuta alla materia colorante del Vulpian.

Tutto il liquido quindi trattato con cloruro d'oro dà un abbondantissimo precipitato giallo sporco fioccoso, amorfo senza nessuna apparente riduzione, pochissimo solubile nell' acqua calda, abbastanza solubile nell'acido cloridrico quantunque non mai completamente: non ho mai potuto averlo cristallizzato per quanto abbia tentato in diversi modi. Per averlo puro si scioglie in acido cloridrico, si precipita con idrogeno solforato l'oro e quindi si rifà di nuovo il sale ottenendo in questo modo un prodotto di aspetto più bello, sempre completamente amorfo e leggero, il quale, quando è secco, prende un colore scuro. È da avvertire che basta un solo di questi trattamenti, perchè, anche adoperando tutte le cure necessarie, la quantità primitiva del prodotto si riduca almeno a metà.

Il sale d'oro di seconda precipitazione spremuto alla pompa e seccato dà all'analisi dei numeri i quali mentre sono costanti per ciascuna preparazione, oscillano di molto fra di loro ogni volta che si ottengono di preparazione diversa.

Le determinazioni d'oro oscillano fra 46,65 a 49.79 %, il carbonio da 11,82 a 13,01 % e l'idrogeno da 1,63 a 2,75 %.

Dalle analisi ripetutamente eseguite si vede subito come il prodotto che si ottiene in queste condizioni non rappresenta una sostanza unica, come si vede dalla solubilità sempre incompleta del sale d'oro nell'acido cloridrico. Se il liquido primitivo dopo la precipitazione coll'acetato basico di piombo si tratta con ossido di magnesio o meglio con ossido di argento e si filtra, il liquido

Digitized by Google

filtrato, dopo tolto l'argento con acido cloridrico, dà col cloruro d'oro un precipitato giallo cristallino solubile a caldo nell'acqua, poco a freddo, e dalla quale per raffreddamento cristallizza il sale. Se si decompone il precipitato argentico con idrogeno solforato si ha un residuo il quale dà col cloruro d'oro un precipitato bruno insolubile nell'acido cloridrico indecomponibile dall'idrogeno solforato e probabilmente si tratta di un composto d'ossidazione della materia colorante.

Il sale di oro cristallizzato ha dato all'analisi:

Gr. 0,2606 diedero di Au gr. 0,1151 Au % 44,17

Gr. 0,3271 diedero di Au gr. 0,1451 Au % 44,35.

Gr. 0,2945 diedero di Au gr. 0,1299 Au % 44,11.

I. gr. 0,6122 diedero gr. 0,3045 di CO_2 e gr. 0,1784 di H_2O.

II. gr. 0,4545 diedero gr. 0,2240 di CO_2 e gr. 0,1354 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_5H_{14}ONAuCl_4$	
	I	II		
C	13,55	13,42	13,56	13,48
H	3,23	3,30	3,16	3,26
			Au 44,30	Au 44,26

L'analisi, le proprietà fisiche e la decomposizione del sale con svolgimento di trimetilamina, dimostrano che l' alcaloide estratto è neurina.

Allo scopo di assicurarmi se all'infuori della neurina io potessi estrarre qualche altro alcaloide insieme ho cercato di lavorare su grande quantità di materiale e cambiando il metodo d'estrazione.

Ho preso mille capsule surrenali, ho fatto prima l'estratto acquoso come la volta precedente cercando di ripetere spesse volte il trattamento con acetato basico di piombo.

Quando i precipitati piombici sono ben lavati e fortemente spremuti alla pompa non ritengono tracce di base.

Il liquido depurato fu acidificato con acido cloridrico, svaporato sino ad avere uno sciroppo denso, il quale fu ripreso con alcool a 80° parecchie volte finchè rimase un residuo di sali alcalini. Queste soluzioni alcooliche trattate con cloruro di platino diedero un precipitato fioccoso abbondante che fu tutto raccolto e premuto alla pompa.

Il cloroplatinato era solubile nell' acqua all' infuori d'un po'

Digitized by Google

di cloroplatinato potassico che rimase indietro: la soluzione si mise a concentrare nel vuoto, levando ripetutamente, come il liquido si concentrava, tutto il cloroplatinato potassico. Quando il liquido si concentrò fortemente cristallizzò un cloroplatinato giallo arancio, il quale si raccolse, si purificò di nuovo per cristallizzazione e così si potettero avere di questo cloroplatinato diversi campioni i quali furono analizzati separatamente.

L'analisi di questo cloroplatinato dà:

Gr. 0.2208 di cloroplatinato diedero gr. 0,0700 di Pt.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $(C_5H_{14}OAzCl)_2PtCl_4$
31,7	31,55

Gr. 0,5342 diedero gr. 0.3786 di CO_2 e gr. 0,2255 di H_2O.

Gr. 0.6724 diedero gr. 0,4800 di CO_2 e gr. 0,2800 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_5H_{14}OAzCl)_2PtCl_4$	
	I	II		
C	19,34	19,47	19,50	19,40
H	4,65	4,62	4,53	4,63

Anche con questo metodo adunque io ho estratto come la volta precedente la Neurina.

La presenza però della Neurina nelle capsule surrenali non può spiegare la loro velenosità, sia perchè essa non si trova in quantità tali da poter produrre simili avvelenamenti, sia perchè non si spiegherebbero i fatti osservati come lo stesso liquido velenoso dopo acidificato cessa completamente di esser tale.

Tra i prodotti separati all' infuori della base e di altri principî neutri che ho potuto isolare, ma di nessuna importanza tossicologica e che mi riserbo di studiare in seguito, vi sono gli acidi precipitati coll'acetato di piombo.

Tutto il precipitato piombico sospeso in acqua decomposto con idrogeno solforato dà un liquido acidissimo formato in gran parte da acido cloridrico, fosforico e acidi fosforati organici tra cui primeggia l'acido fosfoglicerico. Se il liquido ottenuto con la decomposizione dell'idrogeno solforato dei sali piombici si tratta con barite si ha un precipitato bianco sporco di fosfato di bario che per purificarlo si può sciogliere in acido acetico, filtrare e precipitare di nuovo con ammoniaca finchè si ha il fosfato di bario bianchis-

Digitized by Google

simo e sul quale si possono eseguire tutte le reazioni speciali dei fosfati.

Il liquido alcalino per barite è trattato con una corrente di anidride carbonica per eliminare tutto l'eccesso di barite ed il liquido filtrato scaldato a bagno maria per precipitare il bicarbonato di bario si tratta dopo raffreddato con una soluzione di acetato basico di piombo. Si ottiene un precipitato bianco di cloruro di piombo misto a sali fosforati organici solubili nell'eccesso del reattivo.

Questi acidi fosforati si possono riconoscere decomponendo con idrogeno solforato il sale piombico ottenuto, dopo di aver eliminato colla barite tutto l'acido fosforico. La soluzione degli acidi si svapora con acido nitrico sino a consistenza sciropposa, si ripiglia con acqua e in questa soluzione si può constatare l'acido fosforico, sia colla barite sia col molibdato ammonico. La separazione di questi acidi mi è finora riuscita impossibile poichè oltre a dare essi sempre dei sali molto solubili, le molte materie estrattive che l'accompagnano rendono sempre più difficile la separazione. Io potei assicurarmi della presenza dell'acido fosfoglicerico, per il fatto che il liquido acido dà, sia per ebollizione che per svaporamento, dell'acido fosforico. Quando inoltre il liquido si scalda con acido metafosfòrico in palloncino si sente, dopo distillata l'acqua, un forte odore di acroleina caratteristico.

Suppongo inoltre che questi acidi fosforati siano diversi stantechè coll' alcool i loro sali baritici si comportano diversamente. Io continuerò lo studio di questi acidi i quali pare abbiano una grande importanza fisiologica.

Se gli acidi, tale come si ottengono dalla decomposizione dei sali piombici, si saturano con neurina e la soluzione di detti sali anche diluitissima s' inietta in un animale, si riproduce tutto il quadro tossicologico dell' estratto acquoso delle capsule surrenali. Bastano piccolissime dosi di questi sali per produrre subito la morte in un coniglio.

La stessa quantità di soluzione fortemente venefica acidificata con acido cloridrico riesce completamente innocua: cioè iniettate tre, quattro siringhe in un animale di questa soluzione acida non producono più effetti tossici apprezzabili.

Con questi sali fosforati di neurina si possono spiegare tutti i fenomeni chimici e fisiologici che presenta l'estratto acquoso delle capsule surrenali. Quando si tratta l'estratto acquoso con acido cloridrico diventa innocuo, perchè l'acido cloridrico sposta l'acido fo-

Digitized by Google

sforato formando cloridrato di neurina, il quale in quella codizione di diluizione riesce innocuo. Se invece si tratta con acetato basico di piombo allora si precipita il sale di piombo e resta la neurina in soluzione; quindi nè il liquido nè il precipitato saranno più velenosi.

In un'altra mia nota io esporrò insieme al dott. Guarnieri le esperienze fisiologiche eseguite finora tanto sull'estratto acquoso delle capsule quanto su questi sali fosforati.

Per rendermi maggiormente ragione del fatto ho cominciato a preparare artificialmente il fosfato e il fosfoglicerato di neurina purissimo per constatare quale fosse la loro azione fisiologica. Ho preso dell'acido orto-fosforico e lo saturai fino a leggerissima alcalinità con neurina. Fatte le iniezioni in animali si potette osservare come comincia l'acido fosforico ad aumentare di molto l'azione venefica della neurina. Ma sorprendente è l'azione del fosfoglicerato. Io preparai dell'acido fosfoglicerico trattando la glicerina con un eccesso di anidride fosforica prima a freddo e poi scaldando al disotto di cento gradi per poche ore: il liquido fu precipitato con acqua di barite in eccesso fino a reazione nettamente alcalina. Fu filtrato il fosfato di bario precipitato ed il liquido filtrato fu trattato con una corrente di anidride carbonica. Il liquido di nuovo filtrato fu scaldato a bagno maria per decomporre il bicarbonato di bario ed il liquido rifiltrato fu precipitato con acetato basico di piombo curando di adoperarne il meno possibile si ebbe un abbondante precipitato bianchissimo, il quale si lavò prima per decantazione e poi sul filtro alla pompa; il precipitato si sospese in acqua distillata e si trattò con eccesso d'idrogeno solforato. Per iscacciare l'eccesso d'idrogeno solforato fu fatta passare nel liquido a freddo una corrente di aria, finchè un poco di esso trattato con acetato basico di piombo dava un precipitato bianco, senza alcun annerimento.

Questo liquido titolato con soda $N/_{10}$ fu saturato con neurina. Questo sale è potentemente velenoso; basta un decimo di milligrammo per ammazzare una rana, come più dettagliatamente si potrà vedere nella nota che pubblicheremo col Dr. Guarnieri.

Se ora si compara il comportamento dell'estratto acquoso delle capsule surrenali, con quello degli acidi fosforati estratti combinati alla neurina e dei sali fosforati preparati artificialmente, si trova una spiegazione adeguata di tutti i fenomeni fin qui osservati.

A causa della rilevante differenza di velenosità tra la base ossietilica e quella vinilica, come risulta dalle ricerche scrupolose

Digitized by Google

del prof. Cervello e della facilità di trasformarsi l' una nell'altra, si potrebbe attribuire a questo fatto la velenosità della capsule surrenali. Però se ciò potrebbe spiegare in parte il fenomeno, non spiega il complesso dei fatti chimici e la più energica velenosità.

Io sto preparando i sali purissimi delle due basi per potere meglio controllare questo fatto interessante.

Queste note preliminari servono solo a mettere in vista i fatti sin'ora osservati riservandomi uno studio più dettagliato, in vista specialmente della importanza che possono acquistare simili studi tanto dal lato tossicologico che fisiologico. Prima però di finire è bene far notare che lo scopo di questa mia nota non è di avvalorare quanto alcuni credono di aver io affermato, che cioè non esistono altre ptomaine all'infuori della neurina. Io invece ho detto che ho studiato sempre questo argomento dal punto di vista tossicologico e che nelle perizie legali limitate a poca quantità di materiale, la base che più può intralciare le ricerche è la neurina, e non ho mai escluso che si possono ritrovare altri alcaloidi come si rileva dalle mie pubblicazioni sull'argomento.

Ricerche sperimentali sull'azione tossica dell' estratto acquoso delle capsule soprarenali;

nota del Dr. G. GUARNIERI e F. MARINO-ZUCO

Già da alcuni anni nell'1883 il prof. Foà ed il dott. Pellacani stabilirono che nelle capsule surrenali si conteneva un veleno, il quale era capace di produrre negli animali effetti venefici costanti e mortali. Questo fatto fu controllato completamente da alcune nostre prime ricerche, le quali poi servirono di base ad uno studio più accurato dell'argomento tanto dal punto di vista chimico quanto da quello sperimentale.

E subito potemmo mettere in rilievo il fatto che l' estratto acquoso di capsule surrenali (10 capsule di bue, diluite con 60 cc. di acqua) injettato nella proporzione di un centimetro cubico ad un coniglio di media grandezza era capace di dare la morte in breve spazio di tempo. Mentre invece, appena l'estratto veniva trattato con un acido od altro reattivo, nella medesima dose od in

Digitized by Google

dose anche alquanto maggiore non produceva fenomeni venefici apprezzabili.

Le ricerche chimiche in seguito misero in chiaro che i principî più rilevanti dell' estratto acquoso delle capsule soprarenali erano *neurina* ed *acidi fosforati organici*. Allora combinando questi acidi fosforati con neurina ed injettandone sotto pelle la soluzione in animali ottenemmo il noto quadro dei fenomeni tossicologici dell'estratto acquoso semplice. I conigli sono colti subito da ansia, il respiro s'affretta, emettono gemiti, fanno piccoli salti incomposti; poi subito cominciano fenomeni paralitici, giacciono distesi su di un fianco, stimolati si muovono appena barcollanti. Più tardi sono resi incapaci di spostarsi dal luogo che occupano con paralisi del treno posteriore e più raramento di quello anteriore Lo stupore che poco dopo fatta l'inoculazione si manifesta rapidamente cresce, e gli animali muoiono in tempo variabile con paralisi respiratoria. Durante l'ultimo periodo dell'avvelenamento l'animale non dà segni di sensibilità, mancano i riflessi. Non meno caratteristico è il quadro che si produce sperimentando con le rane. Già dopo due o tre minuti si nota ipoestesia marcatissima della cornea e la deglutizione dell'aria è fatta ad intervalli lunghissimi , finchè in breve cessa completamente la respirazione. Dopo 7 a 10 minuti i movimenti volontari non si fanno più, e la rana stimolata con uno spillo al tallone eseguisce dei movimenti incompleti e molto limitati e torna a giacere con gli arti lunghi sulla tavoletta. Il capo è sollevato, gli occhi aperti, la cornea perfettamente anestesica. Stimolato il tallone con acido acetico si hanno contrazioni limitate di alcuni muscoli non sufficienti a spostare gli arti dalla posizione che occupano. Eccitato elettricamente lo sciatico si hanno contrazioni limitate all'arto corrispondente e nulla in altri gruppi muscolari. Eccitata la cute del tallone con acido solforico non si nota alcuu movimento riflesso , come anche eccitando elettricamente il tronco centrale dello sciatico. Dopo 25-30 minuti eccitando anche con forti correnti il tronco periferico dello sciatico d' ordinario non si ottengono più contrazioni muscolari di sorta, e la rana sembra morta. Senonchè asportato lo sterno si vede che il cuore ancora batte con discreta frequenza e cessa solo di pulsare dopo altri 20-25 minuti prossimativamente. Anche dopo 4 ore che il cuore ha cessato di battere l'eccitazione elettrica diretta dei muscoli dà contrazioni visibilissime.

Ma se alla soluzione servita allo sperimento si aggiunge acido cloridrico il potente effetto verifico cessa, e solo triplicando o qua-

Digitized by Google

druplicando il volume dell'iniezione si ottengono disturbi passeggieri appena rilevabili.

La ragione di questo fatto apparisce chiara ove si eseguiscano esperienze simili con il *fosfato e fosfoglicerato di neurina* ottenuto artificialmente. Difatti iniettando gr. 0,003 del primo sale ad una rana robusta, questa muore d'ordinario in 14-20 minuti, come ancora con iniezioni di gr. 0.001 ed anche meno si stabilisce rapidamente l'avvelenamento caratteristico e le rane muoiono in 10-20 ore. Più potente è ancora l'azione del fosfoglicerato giacchè si ottiene un avvelenamento mortale anche con una dose di gr. 0,0001. Si comprende allora facilmente come l'azione dell'acido cloridrico possa rendere inapprezzabile la potenza venefica dei sali ottenuti con gli acidi fosforati organici e la neurina e dell'estratto acquoso medesimo, poichè come è noto per gli studi del prof. Cervello e del prof. Moriggia, bisogna adoperare dosi molto più elevate per produrre con il cloridrato di neurina fenomeni venefici mortali.

Noi seguitiamo le nostre ricerche su questo argomento, e speriamo di poterne esporre completamente i risultati, quando conosciuti dettagliatamente gli acidi fosforati dell'estratto acquoso avremo eseguito nuove esperienze col possesso di sali puri perfettamente dosati.

Intorno alla Siringina, un glicoside della Syringa vulgaris;

nota di G. KOEBNER

In una comunicazione letta al R. Istituto Lombardo alcuni anni fa, dava conto dei risultati di una ricerca fatta, assieme al prof. Carnelutti, intorno all'*olivile* che Pelletier fin dal 1816 estrasse dalla gomma dell'olivo, e che da quell'epoca fu studiato da diversi chimici e principalmente dal compianto Sobrero.

Come è indicato in quella Nota, numerose analisi ci condussero per l'olivile cristallizzato dall'acqua alla formula $C_{14}H_{18}O_6$ e per quello ottenuto per cristallizzazione dall'alcool all'altra $C_{16}H_{22}O_6$, colle quali formule si accordava la composizione dei prodotti di trasformazione allora studiati. Nella continuazione di quelle ricerche sono venuti alla luce altri fatti che non si interpretano feli-

Digitized by Google

cemente colle predette formule, e che indicano che la costituzione dell'olivile deve essere assai più complessa, probabilmente corrispondente per l'idrato alla formula $C_{25}H_{32}O_{10}$, che s'accorda parimenti e anzi ancor meglio coi risultati analitici.

Partendo dalla considerazione che l'olivile, se non è esso stesso un glicoside (cosa poco probabile poichè in nessuna trasformazione ho potuto riscontrare uno zucchero), ne è verosimilmente un derivato di scissione, trasformato e condensato; e dopo aver cercato invano nell'olivo un glicoside (1), ho sottoposto allo studio la *siringina*, un glicoside scoperto dal Bernays (2) nella *Syringa vulgaris*, pianta botanicamente affine all'olivo, nel concetto di ottenere nuovi dati per lo studio dell'olivile; ed ora espongo i risultati di queste investigazioni.

PREPARAZIONE E PROPRIETÀ.

Per la preparazione ho seguito, con una lieve modificazione, il metodo indicato da Kromayer (3), cioè ho estratto la corteccia della pianta raccolta in inverno e primavera, con acqua bollente, precipitato la soluzione filtrata con acetato basico di piombo, eliminato il piombo dal filtrato con idrogeno solforato, concentrato a b. m., ed indi estratto con etere per togliere alcune sostanze solubili in questo solvente, e poscia concentrato a debole sciroppo. Il prodotto greggio che si deposita dopo alcuni giorni fu purificato cristallizzandolo prima da alcool e indi da acqua.

La siringina così ottenuta cristallizza dall'acqua, nella quale a freddo è pochissimo solubile, mentre a caldo vi si scioglie facilmente, sotto forma di finissimi e lunghi aghi bianchi e trasparenti, dell'aspetto dell'amianto. Contiene acqua di cristallizzazione che perde, contrariamente all'asserzione di Kromayer, a 100° C. La soluzione acquosa è leggiermente amara e devia il piano della luce polarizzata a sinistra.

La siringina idrata fonde tra 191 e 192° C., dando un liquido incoloro che pel raffreddamento si rapprende in una massa opaca cristallina. La soluzione della siringina è neutra, non dà precipitati nè colorazioni colle soluzioni metalliche ordinariamente impiegate come reagenti. È caratteristico il comportamento della sostanza

(1) Forse per aver scelta la pianta non in epoca opportuna.
(2) Repert. 74, pag. 348 (1841); *Journ. pract. Chem.*, 25, pag. 121.
(3) *Die Bitterstoffe*, Erlangen, 1861, pag. 56.

Digitized by Google

in contatto con acidi minerali concentrati: con ac. nitrico conc. dà immediatamente soluzione di color rosso sangue; con acido cloridrico concentrato si scioglie dapprima senza colorarsi, indi la soluzione diventa azzurra chiara, e riscaldando s'intorbida dando un precipitato azzurro; diluendo con acqua il precipitato diventa di color chiaro, e il liquido assume colorazione rosso-violetta, eguale a quella del fiore della *syringa* della varietà violetta. La siringina umettata con acido cloridrico in presenza di fenolo separa dopo breve tempo, specialmente se esposta alla luce solare, un olio di color celeste; aggiungendo acqua, si ottiene una soluzione azzurro-chiara e fiocchi biancastri.

La siringina trattata a freddo con acido solforico concentrato colora questo immediatamente in giallo-verdognolo, e si scioglie poscia producendo una soluzione violetto-bruna e violetto-nera; versando in acqua, risulta una soluzione bleu-cupo, e pochi istanti dopo si separa una polvere azzurra leggiera, mentre il liquido sottostante assume colorazione intensa rosso-violetta. Quest'ultima colorazione diventa man mano più intensa e si conserva per molti giorni. Aggiungendo goccia a goccia acido solforico ad una soluzione acquosa di siringina, questa si colora dapprima in azzurro e indi dà un precipitato azzurro ed un liquido di color violetto intenso.

Queste diverse colorazioni rassomigliano moltissimo a quelle che si ottengono in condizioni identiche colla *coniferina*, e si distinguono unicamente nella tinta nel senso che le colorazioni risultanti colla siringina sono più nettamente azzurre, rispettivamente bleu-violette e violette, mentre quelle colla coniferina sono indaco, violette e rosse.

Dietro queste osservazioni risulta probabile che siringina e coniferina abbiano costituzione analoga; ciò che trova conferma non solo colle formule, a cui sono venuto coi risultati analitici, ma anche con tutte le metamorfosi da me studiate. Tali trasformazioni dimostrano essere la siringina niente altro che *ossimetilconiferina*, fatto interessante quanto inaspettato.

COMPOSIZIONE.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Siringina idrata.

Gr. 1,5110 perdettero sopra acido solforico sino a costanza di peso solamente gr. 0,0048 di acqua, evidentemente igroscopica.

Digitized by Google

Gr. 0,2614 di sostanza essiccata su acido solforico diedero gr. 0,5065 di anidride carbonica e gr. 0,1617 di acqua il che corrisponde a

C per cento 52,24
H per cento 6,79

risultato che differisce rispetto all'idrogeno alquanto da quello ottenuto da Kromayer che trovò in media

C per cento 52,31
H per cento 7,34.

La siringina perde l'acqua di cristallizzazione completamente alla temperatura di 100° C., almeno quando si essicca in una corrente di aria secca:

Gr. 1,5636 di sostanza perdettero a 100° C. gr. 0,0729 di acqua ossia 4,66 per cento.

Siringina anidra.

Gr. 0,2971 di sostanza essiccata a 115° diedero gr. 0,5948 di anidride carbonica e gr. 0,1760 di acqua, corrispondente a

C per cento 54,77
H per cento 6,58,

mentre Kromayer ottenne per la sostanza essiccata similmente a 115° C.

C per cento 54,51
H per cento 6,95.

Dalle sue analisi il Kromayer deduce per la siringina idrata e anidra rispettivamente le formule

$$C_{19}H_{30}O_{11} \text{ e } C_{19}H_{28}O_{10},$$

formule che come dimostrerò in seguito, non sono in armonia colle trasformazioni della sostanza da me realizzate, che conduconmi invece alla formula

$$C_{17}H_{24}O_9$$

per la siringina anidra, e a

$$C_{17}H_{26}O_{10}$$

per quella idrata. Riunisco nel seguente specchio le quantità centesimali teoriche per queste diverse formule e i risultati analitici ottenuti da Kromayer e da me, onde poterli meglio confrontare.

Digitized by Google

1. *Siringina idrata.*

	Trovato da		Calcolato per	
	Kromayer	Körner	$C_{19}H_{30}O_{11}$.	$C_{17}H_{26}O_{10}$.
C p. c.	52,31	52,24	52.53	52.30
H p. c.	7,34	6,79	6,91	6,66

2. *Siringina anidra.*

	Trovato da		Calcolato per	
	Kromayer	Körner	$C_{19}H_{28}O_{10}$.	$C_{17}H_{24}O_9$.
C p. c.	54.51	54,77	54,81	54,84
H p. c.	6,95	6,58	6,73	6,45

L'acqua di cristallizzazione si calcola per

$C_{19}H_{28}O_{11},H_2O$ a 4,33 p. c., e per $C_{17}H_{24}O_9,H_2O$ a 4,61 p. c.,

mentre io trovai 4,66 p. c. Il prodotto così essiccato riscaldato in seguito a 115° non ha subito alcuna perdita.

Le mie formule fanno vedere strette relazioni di parentela della siringina colla coniferina, relazioni che furono confermate in tutte le trasformazioni studiate. Ad ogni trasformazione della coniferina corrisponde una perfettamente analoga della siringina, realizzabile press'a poco in identiche condizioni.

Così mentre la coniferina sotto l' influenza dell' emulsina si scinde in glucosio e in alcool coniferilico, la siringina si scinde parimenti dando glucosio e *siringenina*, che quantunque da me finora non analizzata, è evidentemente alcool ossimetilconiferilico:

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_4OH. \end{array}\right.$$

Questa trasformazione non l'ho per ora completamente studiata in causa della grande alterabilità del prodotto e per la difficoltà di poter disporre delle quantità relativamente grandi di siringina occorrenti. Mi sono limitato in questo riguardo pel momento a constatare che si formò un prodotto cristallizzabile e rassomigliante

Digitized by Google

all' alcool coniferilico e ho potuto dedurre con molta probabilità, dalle altre trasformazioni della siringina per esso prodotte, la formula sopradetta, riservandomi di ritornarvi in altra occasione.

Mi premeva anzitutto mettere in chiaro la costituzione della siringina e in questo intento sono completamente riescito, e ciò senza sacrificare quantità ingenti di un materiale tanto prezioso. Ho consumato in tutto per queste ricerche gr. 128 di siringina, di cui gr. 105 ho preparato io stesso, e gr. 15 ho comperato dalla casa *Merck*, la quale mette in commercio, a L. 6 il grammo, un prodotto, che cristallizzato una volta da acqua, fornisce la sostanza chimicamente pura.

Le principali trasformazioni studiate e i prodotti in esse ottenuti sono qui sotto sommariamente esposti e descritti.

COMPORTAMENTO DELLA SIRINGINA COGLI OSSIDANTI.

Acido glucosiringico. $C_{15}H_{20}O_{10}.2H_2O$ e $C_{15}H_{20}O_{10}$. — Ossidando la siringina con permanganato potassico nelle condizioni adottate dal Tiemann (1) per l'ossidazione della coniferina ad acido glucovanillico, si ottiene un acido facilmente cristallizzabile, poco solubile nell'acqua fredda, molto nella calda, che si separa pel raffreddamento sotto forma di fini aghi incolori splendenti, mentre per evaporazione lenta cristallizza in prismi sottili trasparenti. Gli uni e gli altri cristalli contengono 2 mol. di acqua di cristallizzazione che si perde completamente sopra acido solforico diventando i cristalli opachi e bianchi. Punto di fusione 208° C., se scaldato rapidamente: altrimenti più alto.

Dall'alcool invece risulta l'acido glucosiringico direttamente anidro in mammelloni bianchi, opachi e duri, costituiti da aghi microscopici. P. F. 214° C.

La soluzione acquosa dell'acido glucosiringico ha reazione fortemente acida e precipita coi sali di piombo. Cristallizzano in aghi i sali di potassio e di bario. Scaldando la soluzione acquosa addizionata di poco acido solforico, l'acido glucosiringico si scinde in glucosio destrogiro e in un nuovo acido che chiamo siringico (2):

$$\underset{\text{Ac. glucosiringico.}}{C_{15}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Ac. siringico.}}{C_9H_{10}O_5} + \underset{\text{Destroso}}{C_6H_{12}O_6}$$

(1) *Ber. Chem. Gesellsch.* Berlin, 1875, pag. 515.

(2) E riservo quello di siringeninico all'acido contenente C_2H_2 in più, derivabile dalla siringenina e corrispondente al ferulico della serie coniferilica.

Digitized by Google

L'acido glucosiringico subisce la medesima trasformazione sotto l'influenza dell'emulsina alla temperatura di circa 30° C.

Aldeide glucosiringica. $C_{15}H_{20}O_9$. — Nell'ossidazione della siringina eseguita in soluzione assai diluita a temperatura ordinaria con soluzione di acido cromico, ottiensi un'aldeide corrispondente alla glucovaniglina ed all'elicina, aldeide facilmente solubile nell'acqua, meno nell'alcool ed insolubile nell' etere. Quest' aldeide, che chiamo aldeide glucosiringica , rassomiglia al massimo grado all'aldeide glucovaniglica, e cristallizza dall'alcool sotto forma di aghi fini incolori e setacei, aggruppati a sfere. Essa ha la composizione $C_{15}H_{20}O_9$ e fonde a 162°. Colla fenilidrazina dà un composto che cristallizza da alcool diluito in lunghi aghi fini ed incolori fusibili a 156°.

L'aldeide predetta si unisce anche all' idrossilammina dando un'aldossima che si separa dalla soluzione acquosa in aghi incolori e trasparenti, e d'altra parte si scinde sotto l'influenza dell'emulsina o dell'acido solforico diluito, in glucosio ed un'aldeide corrispondente alla vaniglina, e che chiamo:

Aldeide siringica $C_9H_{10}O_4$. — Essa cristallizza da alcool del 50 % in piccoli cristalli ben sviluppati a molte faccie , possiede intenso odore di vaniglia e fonde a 111°,5. I cristalli imbruniscono leggiermente all'aria e sublimano lentamente. Anche quest'aldeide si unisce facilmente alla fenildrazina con eliminazione di acqua. Si combina coi bisolfiti alcalini dando composti facilmente solubili.

Acido siringico. $C_9H_{10}O_5$. — Quest'acido di cui fu indicato superiormente la formazione, risulta ogni qualvolta il sale potassico dell'acido glucosiringico, sale risultante dall'ossidazione della siringina con permanganato potassico, si scompone con acido solforico a temperature elevate, cioè sopra 70° C. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, più facilmente nell'acqua calda, assai nell'alcool e mediocremente nell'etere. Cristallizza da tutti questi solventi anidro e ha la composizione $C_9H_{10}O_5$ e fonde a 202° C. La sua soluzione si colora in rosso-bruno coi sali ferrici. È acido monobasico.

Il sale di bario cristallizza dall'acqua in tavole a basi quadrate, e rassomiglia nelle forme ai cristalli del ferrocianuro potassico. Contiene 3 mol. di acqua di cristallizzazione che perde su acido solforico. La sua soluzione evaporata (lentamente a b. m.) si colora in bruno ed emana un odore aromatico. La soluzione di questo sale dietro aggiunta di acqua di barite dà un precipitato cri-

Digitized by Google

stallino pochissimo solubile, o se le soluzioni sono calde e diluite, risultano piccoli cristalli aghiformi o prismatici di bario-siringato baritico corrispondente al bario-salicilato di bario preparato nelle stesse condizioni dal Piria.

L' etere metilico dell'acido siringico $C_9H_9O_5CH_3H_2O$ si separa dalla sua soluzione in etere acquoso in piccoli cristalli trasparenti e molto rifrangenti, contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione, che si perde lentamente su acido solforico. Fonde a 83°,5 e si scioglie facilmente nell'acqua calda, da cui per raffreddamento cristallizza in finissimi e lunghi aghi trasparenti.

L' acido siringico, scaldato con acido jodidrico, poco oltre i 100° C, produce joduro metilico.

Trattato con metilato sodico e joduro di metile fornisce:

Etere metilico dell'acido metilsiringico. $C_{11}H_{14}O_5$. — Questo cristallizza dall'acqua sotto forma di piccoli aghi e pagliette bianchi e splendenti, untuosi al tatto, fusibili a 82°,5 e distillando a temperatura assai più elevata senza scomporsi. Dalla soluzione alcoolico-eterea invece si separa sotto forma di grandi prismi e tavole trasparenti e magnificamente sviluppati. Per la sua saponificazione fornisce:

Acido metilsiringico. $C_{10}H_{12}O_5$. — Questo cristallizza dall'acqua bollente, in cui è soltanto mediocremente solubile, in magnifici aghi schiacciati di splendore di raso; è fusibile a 168° e distillabile senza scomposizione se scaldato con cura. Il suo sale potassico è solubilissimo in acqua, e cristallizza dall'alcool in fini aghi; è deliquescente.

Distillato invece con idrato di calcio in eccesso fornisce, però in quantità relativamente esigua, trimetilpirrogallol, fusibile a 44°, e dando nel trattamento della sua soluzione acetica con acido nitrico di 1,25 p. s. una miscela

di $C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\O\\O\end{cases}$ fusibile a 250° C.

e di nitro-trimetilpirogallol fusibile a 97°,5 C.

SCOMPOSIZIONE DELL'ACIDO SIRINGICO A TEMPERATURA ELEVATA.

Dimetilpirogallol. — Dopo aver ottenuto trimetilpirogallol per scomposizione dell'acido metilsiringico, mi parve desiderabile ten-

Digitized by Google

tare un'analoga scissione anche coll'acido siringico stesso, il quale poteva fornire un dimetilpirogallol. E difatti scaldando il siringato baritico, contenente acqua di cristallizzazione, od anche l'acido siringico libero per qualche tempo ad una temperatura tra 225° e 230°, si staccano gli elementi dell'anidride carbonica, e si ottiene un composto

$$C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\OH.\end{cases}$$

Questo è facilmente cristallizzabile, ha un odore ricordante quello di creosoto, ma più aggradevole, è facilmente solubile in alcool ed etere e si scioglie anche, benchè in minori proporzioni, nell'acqua. La soluzione acquosa dietro aggiunta di cloruro ferrico si colora dapprima intensamente in rosso sangue, indi si intorbida e dà dopo pochi istanti un abbondante precipitato, costituito da aghi di color rosso-rame dotati di magnifico riflesso azzurro. Il nuovo composto è insolubile in tutti i solventi d'ordinario impiegati, ma si scioglie con colorazione rosso-fucsina nel fenolo e precipita da questa soluzione di nuovo sotto forma di aghi azzurri dietro aggiunta di etere.

Si scioglie anche nell'acido solforico concentrato producendo una magnifica colorazione azzurra; ed è in base a questo modo di comportarsi ed in seguito alla sua formazione null'altro che il ben noto *cedrireto*.

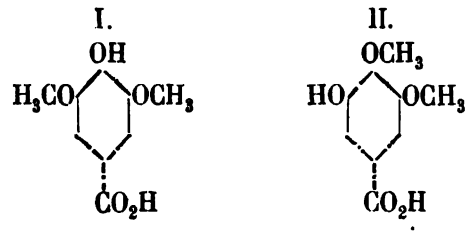
COSTITUZIONE DELL'ACIDO SIRINGICO E DELLA SIRINGINA.

Risulta dalla sopramenzionata formazione di trimetilpirrogallol a mezzo dell'acido metilsiringico, e parimente da quella di un dimetilpirogallol dall' acido siringico, che quest' ultimo è uno dei cinque possibili derivati dimetilati dei due acidi pirogallolcarbonici: acido gallico ed isogallico, come propongo chiamare il cosidetto pirogallolcarbonico in ispecie e ciò per lasciare il significato generico alla denominazione di pirogallolcarbonico.

Se ora si prende ancora in considerazione che l' acido trimetilisogallico, risultante dall'ossidazione del trimetildafnetico o per metilazione dell'isogallico, fonde tra 101° e 102°, mentre il metilsiringico non fonde che a 168°, escludonsi i tre acidi bimetilisogallici teoricamente possibili, e segue per il siringico la costituzione di uno dei due possibili dimetilgallici.

Digitized by Google

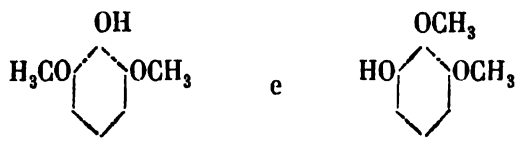
Per cui rimangono possibili per l'acido siringico soltanto le due formule:



di cui la prima ritengo la più probabile.

I due acidi dimetilgallici si distinguono per il dimetilpirogallol a cui possono dare origine.

Del dimetilpirogallol esistono due modificazioni, esprimibili dalle seguenti due formule grafiche:



delle quali modificazioni soltanto una forma cedrireto; come ho già detto l' acido siringico fornisce la modificazione trasformabile in quel composto, per la quale io ritengo più probabile la 1ª formula. Spero poter ciò provare tra non molto, se riesco trasformare in dimetildafnetina o anche, perchè più facile, in dimetil β-metildafnetina, quella modificazione del dimetilpirogallol che non fornisce cedrireto, e che non risulta dall' acido siringico, mentre quella di quest'ultima origine non dovrà dare un derivato di una cumarina.

Nel mentre mi riservo di dimostrare l'esattezza del mio modo di vedere ancor per un' altra via e cioè, colla sintesi dell' acido stesso partendo dall'acido bimetossilbenzoico simmetrico, aggiungo che ho preparato frattanto, a mezzo del gallato metilico, l' etere metilico dell' acido trimetilgallico e l' acido trimetilgallico libero composti finora ignoti, e che trovai in tutto identici rispettivamente col metilsiringato metilico e coll'acido metilsiringico.

Digitized by Google

Se la formula sopradetta dell' acido siringico è esatta, quella della siringina diventa:

		Posto del gruppo sostituente nel nucleo benzinico.
C_6H_2	$OC_6H_{11}O_5$	4
	OCH_3	5
	OCH_3	3
	C_3H_4OH	1

Con altra mia comunicazione mi riservo di stabilire i rapporti dell'acido sinapico col siringico ed il siringenico, col quale ultimo è isomero, e spero dimostrare d'altra parte che la frassina e frassetina del fraxinus stanno rispettivamente all'esculina ed all' esculetina dell' ippocastano nell' identico rapporto, in cui con questa Nota ho dimostrato trovarsi la siringina rispetto alla coniferina.

Adempio per ultimo il grato dovere di esprimere all'ill. Sindaco di Milano, onor. senatore Negri, pubblicamente i sensi di riconoscenza per la liberalità con cui, in occasione del solito riordinamento primaverile dei giardini pubblici, ha messo a mia disposizione un discreto numero di esemplari di *Syringa vulgaris*, con cui furono eseguite le ricerche descritte.

Ricerche sul terebentene destrogiro;

del Dr. L. PESCI.

Facendo seguito alle ricerche precedentemente pubblicate intorno al fellandrene ed al terebentene sinistrogiro (1), ho studiato il terebentene destrogiro che ho potuto procurarmi dall'essenza di trementina americana.

La materia prima proveniva dalla Casa Pratt di New-York.

Per mezzo della distillazione frazionata, potei ricavarne un idrocarburo che ne rappresentava il principale costituente.

(1) *Gazz. Chim.* T. XVI, 225, 337.

Digitized by Google

Esso bolliva a 156-157° (non corretto); aveva per peso specifico 0,8641.

Il potere rotatorio fu determinato col polaristrobometro di Wild, servendomi della luce monocromatica del sodio.

Constatai che questo potere variava, aumentando progressivamente, colle rettificazioni alle quali assoggettavo l' idrocarburo, tanto da avere nel primo prodotto, per una colonna di 100 mm. una deviazione media di + 7°, mentre lo stesso prodotto rettificato tre volte dava una deviazione pari a gradi centesimali 11,05.

Rettificando poi in atmosfera rarefatta, ottenni un liquido bollente a 52-53° alla pressione di millimetri 1.5, il quale per l' istessa lunghezza di colonna dava una deviazione corrispondente a + 12°,05.

Calcolando il potere rotatorio specifico da questi dati, per il terpene direttamente ricavato si ottiene:

$$[\alpha]_D = + 8,101$$

per quello tre volte rettificato

$$[\alpha]_D = + 12,788$$

e per quello rettificato in atmosfera rarefatta

$$[\alpha]_D = + 13,945.$$

Quest'ultimo risultato corrisponde abbastanza bene a quello avuto dal Landolt (1), il quale trovò per l'istessa riga il potere rotatorio specifico = 14,147.

La ragione delle variazioni sopra indicate sta nel fatto che l' essenza americana contiene sostanze levogire, delle quali una bollente a 160-162°, che devia la luce polarizzata a sinistra di 4°,73 cent. per una colonna di 200 mm. Il potere sinistrogiro aumenta nelle frazioni più pesanti: difatti a 163°,5-166°,5 raccolsi un prodotto che nelle stesse condizioni deviava di — 8°.

Per le ricerche in appresso descritte s'impiegò l' idrocarburo rettificato alla pressione ordinaria.

Si eseguì il trattamento coll' acido nitroso, operando esattamente come fu detto per il terebentene sinistrogiro, cioè decomponendo per mezzo dell'acido solforico diluito l'azotito di potassio in presenza dell'idrocarburo.

Il prodotto oleoso verde formatosi, fu trattato coll'ammoniaca, lavato con l'acido cloridrico diluito e sottoposto alla distillazione in corrente di vapore.

Si raccolse dapprincipio una certa quantità di idrocarburo i-

(1) *Ber. der deut. Chem. Gesell*, IX, 901, 914.

Digitized by Google

nalterato, poi passò il nitroterebentene, il quale, purificato mediante nuova distillazione a vapore, si presentò sotto forma di un bel liquido di color giallo, molto mobile, di odor grato, simile a quello della menta piperita.

Il suo peso specifico fu trovato corrispondente a 1,0499.

Si mostrò leggermente destrogiro; per una colonna lunga 100 mm. si ebbe una deviazione media di 3°,133 cent., e quindi il potere rotatorio specifico fu constatato essere:

$$[\alpha]_D = + 2,984.$$

Scaldato a temperatura elevata, svolse vapori rutilanti; la sua soluzione alcolica, per opera dell'idrossido di potassio, assunse coloramento rosso-bruno.

Non fu analizzato, ma direttamente trattato coll'idrogeno nascente dall'acido acetico per opera dello zinco in polvere.

Il processo di riduzione fu modificato in quanto il nitroterebentene fu messo a poco per volta a contatto della miscela di acido e zinco, con che si evitò una reazione gagliarda che sempre è cagione di grande perdita.

Terminata la reazione, si separò lo zinco mediante l'idrogeno solforato, si concentrò a piccolo volume in atmosfera rarefatta, si aggiunse potassa caustica in eccesso, si distillò in corrente di vapore.

Dal distillato si estrasse l'amidoterebentene mediante potassa ed etere; e l'alcaloide fu purificato precipitandolo allo stato di cloromercurato, facendo cristallizzare dall'acqua questo composto, decomponendolo coll'idrogeno solforato ed estraendo poi la base con potassa ed etere.

L'amidoterebentene isolato per evaporazione dalla soluzione eterea, fu trovato assolutamente identico a quello preparato dal terpene sinistrogiro.

Esso è difatti un liquido incoloro, oleoso, molto mobile, dotato di odore sgradevole speciale, di sapore insignificante.

All'aria assorbe avidamente l'anidride carbonica.

Possiede reazione potentemente alcalina.

Il *cloridrato* fu ottenuto purissimo molto facilmente valendomi della sua pochissima solubilità nell' acido cloridrico concentrato.

Constatai che questo sale possedeva tutte le proprietà del cloridrato di amidoterebentene sinistrogiro. Avendo determinato il potere rotatorio dei due sali, trovai che esso era per entrambi sensibilmente lo stesso. Tale determinazione fu operata con due

Digitized by Google

soluzioni acquose contenenti ciascuna in 20 c.c. di sciolto gr. 2,48 di sale.

La lunghezza del tubo essendo di mill. 200, la soluzione salina della base ottenuta dal terpene destrogiro diede una deviazione media di gradi centesimali 12,03; e lo sciolto della base ottenuta dall'idrocarburo sinistrogiro diede gradi centesimali 12,06; d'onde per il primo il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = -48,508$$

e per il secondo

$$[\alpha]_D = -48,629,$$

valori questi che possono considerarsi come uguali, le lievi differenze osservate essendo verosimilmente dovute ad errori di pesata o meglio di misura.

Il *cloroplatinato*, preparato versando il cloruro di platino nella soluzione cloridrica neutra dell'alcaloide, cristallizzò in tavole esagonali di color giallo, le quali, seccate sopra l'acido solforico, diedero all'analisi i numeri seguenti.

I gr. 0,5187 di sostanza fornirono gr. 0,1440 di platino.
II gr. 0,4619 di sostanza fornirono gr. 0,1268 di platino.

Calcolato per $(C_{10}H_{15}AzH_2HCl)_2PtCl_4$		Trovato I	Trovato II
Pt	27,34 %	27,76	27,45

Wallach, citando nel suo classico lavoro sopra i terpeni e gli olii essenziali (1) le mie ricerche sul fellandrene, dice di aver trovato, conformemente a quanto io pubblicai, che quell' idrocarburo devia la luce polarizzata a destra, ma soggiunge poi che esso invece è sinistrogiro; il potere osservato, essendo dovuto alla presenza di una materia potentemente destrogira.

Per ciò, essendomi sorto il dubbio che il potere destrogiro del terebentene studiato fosse dovuto a sostanza estranea, nel qual caso sarebbe stata ovvia l'interpretazione del fatto suesposto, cioè la formazione di un amidoderivato sinistrogiro, intrapresi alcune ricerche parallele sui due terpeni; ricerche che non sono peranco compiute, ma che fin d'ora autorizzano ad escludere l'identità dei due idrocarburi.

Le mie indagini hanno avuto per oggetto i cloridrati ed i bromidrati dei terebenteni; e specialmente i bromidrati, i quali pochissimo sono conosciuti e sono interessanti per la facilità

(1) *Liebig's Ann.*, 239, 43.

Digitized by Google

colla quale vengono decomposti dall'azotato d'argento o dall' anilina, fornendo dei canfeni che descriverò in una prossima pubblicazione.

Ecco intanto i caratteri fisici di quei cloridrati e bromidrati:

Terebentene sinistrogiro.

Cloridrato. — Fonde a 125°; è sinistrogiro: gr. 3,4542 di sostanza furono sciolti nel ligroino, e fu portata la soluzione al volume di 20 c.c.: si ebbe per una colonna di 200 mm. una deviazione media di gradi centesimali 10°,60; per cui il potere rotatorio specifico risulta:

$$[\alpha]_D = -30,687.$$

Bromidrato. — Intorno a questo composto poche cose sono conosciute: non mi sono note che le ricerche di Deville (1) e quelle di Papasogli (2). L'ho preparato stando alle indicazioni di quest'ultimo. Fonde a 87° (3), è sinistrogiro.

Grammi 3,9745 di sostanza furono sciolti in ligroino, e il volume della soluzione fu portato a 20 c.c.: osservando con una colonna di 200 mm. si ebbe una deviazione media di gradi centesimali 11,05, per cui il potere rotatorio risulta:

$$[\alpha]_D = -27,802.$$

Terebentene destrogiro.

Cloridrato. — Fonde a 125°; è inattivo.

Bromidrato. — Fonde a 91°; è inattivo.

Questi fatti dimostrano chiaramente che i due idrocarburi sono due specie chimiche distinte, per cui devesi concludere che nel trattamento coll'acido nitroso si operi nel terebentene destrogiro una trasposizione molecolare del genere di quelle che avvengono talvolta quando i terpeni si combinano con due molecole di acido cloridrico.

È vero che il nitroderivato suddescritto si mostrò leggermente destrogiro, ma siccome è poco verosimile che da un nitroderivato

(1) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 45, 54 (1837).
(2) *Gazzetta Chim.* VI, 542.
(3) Secondo Papasogli, loc. cit., fonde ad 80°.

Digitized by Google

destrogiro si possa ricavare un' ammoniaca composta sinistrogira, così parmi logico l' ammettere che il nitroterebentene esaminato era impuro per idrocarburo inalterato, tanto più che esso non fu purificato se non per rettificazione in corrente di vapore, non potendosi operare la distillazione diretta a motivo della sua decomponibilità.

Livorno, R. Accademia Navale. — Maggio 1888.

Digitized by Google

Digitized by Google

La scena illustrata

Periodico quindicinale di letteratura, musica e drammatica diretto da Pilade Pollazzi; Firenze via S. Egidio N. 16.

Abbonamento annuo L. 10.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 1[illegible] per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima — Teoria atomica del Dr. O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri — Napoli

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO V.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

G. ERRERA — *Tavola delle tensioni di vapore delle soluzioni acquose di idrato potassico* 225

G. ERRERA — *Sugli eteri nitrobenziletilici* 232

G. ERRERA — *Derivati degli alcoli p-bromo e p-clorobenzilico* 236

G. ERRERA — *Separazione e dosamento del cloro, bromo, jodio e cianogeno* 244

Pag.

G. COLASANTI ED R. MOSCATELLI — *L'ossidazione della pirocatechina nell' organismo* 258

R. MOSCATELLI — *Contributo allo studio dell'acido lattico nel timo e nella tiroide.* 266

L. RICCIARDI — *Ricerche di chimica vulcanologica sulle rocce di vulcani Vulsinii* . 268

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. Emm. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 12 settembre 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

Tavola delle tensioni di vapore delle soluzioni acquose di idrato potassico;

calcolata da G. KRRERA.

Allorquando nella determinazione di azoto in volume col metodo di Dumas, si adopera un azotometro qualsiasi e si raccoglie quindi il gaz anzichè sull' acqua, sopra una soluzione di idrato potassico più o meno concentrata, non è più la tensione del vapor d'acqua che si deve sottrarre alla altezza barometrica, ma quella corrispondente alla soluzione potassica adoperata (1).

A quanto mi consta il Wüllner solo si occupò di determinare la tensione di vapore di soluzioni potassiche diversamente concentrate , e i risultati da lui ottenuti si trovano esposti nel Volume CX degli Annalen der Physik und Chemie pag. 564. Egli trovò anzitutto, per ciò che riguarda la concentrazione, che la tensione normale del vapor d'acqua rimane diminuita di una quantità proporzionale alla quantità disciolta d' un idrato ipotetico $KOH+2H_2O$. Per ciò che riguarda l' influenza della temperatura, egli la espresse colle formule $D=0,003320\ T-0,00000432\ T^2$ fino alla temperatura di 52°,84 C. e $D=0,002863\ T$ da 52°,84 a 100°, nelle quali D indica la diminuzione di tensione prodotta da una parte dell'idrato $KOH+2H_2O$ sciolta in 100 d'acqua, e T la tensione del vapor d'acqua alla temperatura considerata..

(1) Schiff asserisce (Zeit. für an. Chemie VII 430) che la tensione del vapor d'acqua corrispondente ad una soluzione potassica contenente l'acqua e l'idrato a pesi uguali è affatto trascurabile. Faccio però notare che una soluzione fatta in queste proporzioni, adoperando l'idrato potassico fuso del commercio non contiene in realtà che circa 50 parti di potassa per 100 d' acqua, perchè l' idrato commerciale trattiene quasi sempre una qnantità considerevole d'acqua (fino al 35 %). In tal caso la tensione del vapore non è più trascurabile.

Digitized by Google

La tavola che riassume le osservazioni del Wüllner si riferisce a molte temperature comprese tra gli 11°,70 C e i 99°,20 C, mancano però in essa i valori corrispondenti a parecchie temperature alle quali si può dover misurare il volume dell' azoto raccolto in un azotometro. Per colmare questa lacuna, e credendo far cosa grata agli analisti, ho calcolato mediante le formule sopra esposte i valori mancanti nella tavola del Wüllner in modo che sieno date le diminuzioni di tensioni di mezzo in mezzo grado circa tra 10° e 35°, corrispondenti a soluzioni potassiche contenenti rispettivamente 10, 20, 30, 40, 49 parti di idrato su 100 d'acqua, o ciò che vale lo stesso 17,5, 37,6, 60,9, 88,1, 117,5 parti dell'idrato ipotetico $KOH+2H_2O$ su 100 d'acqua.

Nella tavola annessa le tensioni del vapor d' acqua segnate coll'asterisco sono quelle calcolate da Broch sulle esperienze di Regnault, le diminuzioni di tensione corrispondenti alle varie soluzioni pure segnate coll' asterisco sono quelle da me calcolate, gli altri valori che non portano alcun segno sono quelli che si trovano nella tavola del Wüllner dati dall'esperienza.

Nella solita formula che dà il volume dell'azoto, invece della tensione del vapor d'acqua corrispondente ad una data temperatura, si dovrà introdurre la differenza tra detta tensione e il numero che si trova nella tavola sulla stessa linea orizzontale, nella colonna corrispondente alla concentrazione della soluzione potassica che si adopera.

Digitized by Google

Temperatura °C	Tensione del vapor d'acqua	*Tensione da sottrarsi da quella del vapor d'acqua*					
		1 parte $KOH+2H_2O$ su 100 acqua	10KOH su 100 acqua	20KOH su 100 acqua	30KOH su 100 acqua	40KOH su 100 acqua	49KOH su 100 acqua
10,00	9,140*	0,030*	0,525*	1,128*	1,827*	2,643*	3,525*
10,50	9,449*	0,031*	0,542*	1,166*	1,888*	2,731*	3,642*
11,00	9,767*	0,032*	0,560*	1,203*	1,949*	2,819*	3,760*
11,70	10,228*	0,033*	0,586*	1,260*	2,040*	2,951*	3,936*
	10,255	0,033	0,499	1,097	2,294	3,192	3,690
12,10	10,501*	0,034*	0,602*	1,293*	2,095*	3,031*	4,042*
	10,562	0,033	0,499	1,097	2,392	3,192	3,692
12,50	10,780*	0,035*	0,618*	1,327*	2,150*	3,110*	4,148*
13,00	11,137*	0,036*	0,637*	1,369*	2,217*	3,207*	4,277*
13,50	11,505*	0,038*	0,658*	1,414*	2,290*	3,313*	4,418*
13,95	11,845*	0,039*	0,677*	1,455*	2,357*	3,409*	4,547*
	11,863	0,030	0,598	0,897	1,794	2,442	3,140
14,50	12,273*	0,040*	0,702*	1,508*	2,442*	3,533*	4,712*
15,15	12,796*	0,042*	0,732*	1,572*	2,546*	3,683*	4,912*
	12,813	0,041	0,648	1,296	2,790	3,888	4,688
15,30	12,920*	0,042*	0,739*	1,587*	2,570*	3,718*	4,959*
	12,947	0,040	0,648	1,395	2,691	3,288	4,686
16,00	13,510*	0,044*	0,772*	1,658*	2,686*	3,885*	5,182*
16,35	13,814*	0,045*	0,788*	1,692*	2,741*	3,965*	5,288*
	13,825	0,046	0,897	1,595	3,140	4,280	5,025
17,00	14,395*	0,047*	0,821*	1,763*	2,856*	4,132*	5,511*
17,50	14,856*	0,048*	0,847*	1,820*	2,948*	4,264*	5,687.

Digitized by Google

Temperatura °C	Tensione del vapor d'acqua	*Tensione da sottrarsi da quella del vapor d'acqua*					
		1 parte $KOH+2H_2O$ su 100 acqua	10KOH su 100 acqua	20KOH su 100 acqua	30KOH su 100 acqua	40KOH su 100 acqua	49KOH su 100 acqua
18,00	15,330*	0,050*	0,873*	1,876*	3,039*	4,396*	5,863*
18,50	15,818*	0,051*	0,899*	1,933*	3,130*	4,528*	6,039*
19,00	16,319*	0,053*	0,927*	1,993*	3,228*	4,669*	6,227*
19,40	16,730*	0,054*	0,954*	2,049*	3,319*	4,801*	6,404*
	16,785	0,055	0,995	1,990	3,780	5,075	6,170
20,00	17,363*	0,056*	0,985*	2,117*	3,429*	4,960*	6,615*
20,25	17,633*	0,057*	1,001*	2,151*	3,483*	5,039*	6,721*
	17,685	0,057	1,044	2,136	3,879	4,680	6,777
21,00	18,466*	0,060*	1,047*	2,248*	3,642*	5,268*	7,026*
21.50	19,040*	0,062*	1,078*	2,316*	3,751*	5,427*	7,238*
21,82	19,416*	0,063*	1,099*	2,361*	3,825*	5,533*	7,379*
	19,423	0,060	1,043	2,186	3,879	5,565	6,828
22,50	20,235*	0,065*	1,144*	2,459*	3,983*	5,762*	7,684*
23,00	20,858*	0,067*	1,180*	2,534*	4,105*	5,938*	7,919*
23,65	21,691*	0,070*	1,225*	2,632*	4,263*	6,167*	8,225*
	21,659	0,069	1,195	2,490	4,536	6,524	7,723
24,00	22,152*	0,071*	1,250*	2,685*	4,348*	6,290*	8,389*
24,50	22,826*	0,074*	1,286*	2,764*	4,476*	6,475*	8,636*
25,00	23,517*	0,076*	1,325*	2,846*	4,610*	6,669*	8,8 5*
25,53	24,270*	0,078*	1,365*	2.933*	4,750*	6,872*	9,165*
	24,261	0,073	1,493	2,886	5,075	6,122	8,358
26,00	24,956*	0,080*	1,404*	3,016*	4,884*	7,066*	9,423*

Digitized by Google

Temperatura °C	Tensione del vapor d'acqua	*Tensione da sottrarsi da quella del vapor d'acqua*					
		1 parte $KOH+2H_2O$ su 100 acqua	10KOH su 100 acqua	20KOH su 100 acqua	30KOH su 100 acqua	40KOH su 100 acqua	49KOH su100 acqua
26,50	25,703*	0,082*	1,444*	3,102*	5,024*	7,268*	9,694*
26,98	26,439*	0,085*	1,486*	3,192*	5,170*	7,480*	9,976*
	26,500	0,086	1,790	3,280	5,766	7,608	9,512
27,50	27,258*	0,087*	1,528*	3,282*	5,317*	7,691*	10,258*
27,93	27,950*	0,089*	1,565*	3,361*	5,444*	7,876*	10,505*
	27,985	0,089	1,590	3,280	6,065	8,150	9,832
28,60	29,062*	0,093*	1,624*	3,489*	5,652*	8,176*	10,904*
	29,101	0,084	1,388	3,579	5,468	7,402	9,628
29,00	29,744*	0,095*	1,661*	3,568*	5,779*	8,361*	11,151*
29,50	30,616*	0,098*	1,708*	3,670*	5,944*	8,599*	11,468*
30,00	31,510*	0,100*	1,755*	3,771*	6,108*	8,836*	11,785*
30,65	32,706*	0,104*	1,820*	3,910*	6,334*	9,162*	12,220*
	32,750	0,102	1,889	3,878	6,863	9,356	11,358
31,00	33,366*	0,106*	1,855*	3,986*	6,455*	9,339*	12,455*
31,50	34,330*	0,109*	1,906*	4,095*	6,632*	9,594*	12,796*
32,13	35,579*	0,113*	1,972*	4,238*	6,863*	9,929*	13,242*
	35,600	0,109	1,988	4,076	7,159	9,890	12,228
32,50	36,331*	0,115*	2,011*	4,320*	6,997*	10,123*	13,501*
33,00	37,369*	0,118*	2,065*	4,437*	7,186*	10,396*	13,865*
33,50	38,433*	0,121*	2,121*	4,557*	7,381*	10,678*	14,241*
34,00	39,523*	0,125*	2,179*	4,681*	7,582*	10,968*	14,620*
34,50	40,640*	0,128*	2,236*	4,805*	7,783*	11,259*	15,016*

Digitized by Google

Temperatura °C	Tensione del vapor d'acqua	*Tensione da sottrarsi da quella del vapor d'acqua*					
		1 parte $KOH+2H_2O$ su 100 acqua	10KOH su 100 acqua	20KOH su 100 acqua	30KOH su 100 acqua	40KOH su 100 acqua	49KOH su 100 acqua
34,95	41,669*	0,131*	2,289*	4,918*	7,966*	11,523*	15,369*
	41,827	0,128	2,186	4,672	8,344	11,428	14,871
35,70	43,536	0,127	2,086	4,372	8,149	12,000	14,571
36,64	45,940	0,139	2,781	5,463	9,140	12,556	15,547
37,75	48,500	0,150	2,730	5,710	9,932	13,500	16,847
40,10	54,300	0,168	2,931	6,205	10,871	15,339	19,112
40,16	54,400	0,162	2,979	6,055	10,421	14,789	18.262
42.82	63,650	0,191	3,578	7,145	12,412	17,340	21,412
45,32	72,486	0,234	3,925	8,992	15,248	21,167	26,740
45,65	73,900	0,212	4,069	8,339	13,572	19,378	23,843
47,28	79,995	0,238	4,313	9,012	15,851	21,395	26,700
49,80	90,983	0,268	4,925	10,396	17,342	24,265	30,099
50,90	96,102	0,274	4,450	9,949	18,521	25,098	31,099
53,38	108,870	0,314	5,449	11,985	20,405	28,577	35,363
55,43	119,740	0,345	6,337	12,357	22,427	31,911	38,815
57,57	133,562	0,389	6,739	14,312	24,600	34,206	42,434
59,95	148,451	0,427	7,800	16,200	27,453	39,342	47,605
62,63	167,762	0,479	8,949	18,635	31,035	43,412	53,775
64,91	186,070	0,528	9,480	19,710	33,800	48,483	59,483
67,00	204,376	0,576	10,473	21,743	37,423	52,037	65,500
70,08	234,000	0,676	12,038	24,065	42,912	59,100	74,450
72,05	254,634	0,685	12,146	24,787	44,500	62,384	78,695

Digitized by Google

Temperatura °C	Tensione del vapor d'acqua	*Tensione da sottrarsi da quella del vapor d'acqua*					
		1 parte $KOH+2H_2O$ su 100 acqua	10KOH su 100 acqua	20KOH su 100 acqua	30KOH su 100 acqua	40KOH su 100 acqua	49KOH su 100 acqua
72,50	259,570	0,761	13,800		47,598	65,741	
74,90	287,328	0,833	15,293		51,865	73,006	
77,18	316,200	0,914	16,400		56,888	79,423	
80,20	357,571	1,028	18,400		64,300	89,000	
82,30	387,568	1,116	19,539		69,476	97,367	
85,38	439,890	1,255	22,330		77,527	108,830	
87,28	473,704	1,366	24,220		84,172	119,200	
90,48	535,130	1,567	27,852		95,198		
92,77	583,220	1,691	29,330		103,470		
95,30	640,830	1,852	32,740		113,000		
97,38	692,040	1,990	34,918		121,363		
99,20	738,500	2,069	35,592		127,037		

Digitized by Google

Sugli eteri nitrobenziletilici;

di G. ERRERA.

Etere paranitrobenziletilico (1).

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 & (4) \\ CH_2.O.C_2H_5 & (1) \end{cases}$$

Il metodo generale di preparazione degli eteri benziletilici sostituiti, l'azione cioè della potassa alcoolica sui derivati corrispondenti del cloruro di benzile, non si può applicare all' etere paranitrobenziletilico. È noto infatti come la potassa alcoolica trasformi il cloruro di paranitrobenzile in paradinitrostilbene.

Per ottenere l'etere sopra accennato si deve riscaldare per parecchi giorni a bagno d' acqua salata in un pallone chiuso alla lampada il cloruro di paranitrobenzile insieme ad un grande eccesso d'alcool ordinario; non si può operare a temperatura più elevata perchè la sostanza allora si carbonizza.

Siccome, anche rinnovando l'alcool, e prolungando di molto il riscaldamento, la reazione è difficilmente completa, e siccome d'altronde l'etere paranitrobenziletilico non si può distillare e si purifica male per cristallizzazione in causa del punto di fusione molto basso, per liberare il prodotto dal cloruro di nitrobenzile inalterato si può, dopo aver scacciato a bagno maria il cloruro di etile formatosi, aggiungere al liquido ancora caldo qualche goccia di potassa alcoolica. Il cloruro di nitrobenzile si trasforma immediatamente in dinitrostilbene, il quale, essendo quasi insolubile nell'alcool, si precipita per la massima parte, e volendo si può separare per filtrazione.

(1) La presente nota fa seguito ad una memoria pubblicata l'anno scorso in questa Gazzetta (Vol. XVII pag. 193): *Intorno all' azione del calore e dell'acido nitrico sugli eteri.*

Digitized by Google

Del resto si può senz'altro aggiungere un pò d' acido cloridrico per neutralizzare la potassa e sottoporre tutto a distillazione in una corrente di vapor d'acqua, il dinitrostilbene rimane nel pallone e non passa che l'etere paranitrobenziletilico il quale, se la temperatura è sufficientemente bassa, cristallizza già lungo il refrigerante. Nell'aggiungere la potassa alcoolica è necessario andar cauti, poichè, se questa è concentrata e in eccesso considerevole, può decomporre anche l'etere.

L'etere paranitrobenziletilico è una sostanza solida fusibile da 24-24°,5 di color giallo chiaro, insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere, poco solubile negli eteri di petrolio (punto di ebollizione 35-50°) specialmente a freddo; una soluzione nell'etere di petrolio satura a temperatura ordinaria lascia depositare per raffreddamento a qualche grado sotto lo zero, cristalli aghiformi. Per fusione si ottengono cristalli prismatici che molto probabilmente appartengono al sistema trimetrico. All'analisi si ebbero i risultati seguenti.

Da grammi 0,4500 di sostanza si ottennero grammi 0,2574 d'acqua e grammi 0,9838 d'anidride carbonica.

Da grammi 0,2414 di sostanza risultarono 16 cmc. di azoto alla temperatura di 13° e alla pressione di 735,5 mm. ridotta a zero.

E in cento parti.

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,62	59,67
H	6,35	6,08
N	7,62	7,73
O	26,41	26,52
	100,00	100,00

Sottoposto a distillazione l'etere paranitrobenziletilico si decompone parzialmente, mentre una parte passa inalterata. Coll'acido nitrico fumante si comporta come gli altri eteri analoghi, si decompone cioè, dando aldeide paranitrobenzoica.

Etere metanitrobenziletilico.

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 & (3) \\ CH_2.O.C_2H_5 & (1) \end{cases}$$

Digitized by Google

Mentre il cloruro di paranitrobenzile trattato con potassa alcoolica dà paradinitrostilbene, il cloruro di metanitrobenzile dà nelle medesime condizioni l'etere metanitrobenziletilico. Perciò ad una soluzione alcoolica diluita di cloruro di metanitrobenzile (ottenuto dall'alcool con pentacloruro di fosforo) si aggiunge un leggiero eccesso di potassa alcoolica e si riscalda a bagno maria. La reazione avviene tosto completamente e si separa cloruro potassico; senza neppur scacciar l' alcool per non lasciare troppo tempo l' etere formatosi sotto l' azione della potassa alcoolica, si allunga con acqua, si acidifica leggermente e si distilla con vapor d'acqua.

L'etere metanitrobenziletilico passa sotto forma di un liquido insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere, di color giallo quando è di fresco preparato, ma che volge al bruno coll'andar del tempo. In un miscuglio di neve ed acido cloridrico solidifica in una massa cristallina, ma ridiventa liquido appena estratto dal miscuglio frigorifero. L' analisi diede i risultati seguenti:

Da grammi 0,4410 di sostanza si ebbero grammi 0,2472 d'acqua e grammi 0,9602 d'anidride carbonica.

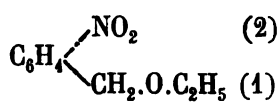
Da grammi 0,3218 di sostanza risultarono 21,5 cmc. d'azoto alla temperatura di 15°, e alla pressione di 730°,7 mm. ridotta a zero.

E per cento.

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,38	59,67
H	6,23	6,08
N	7,56	7,73
O	26,83	26,52
	100,00	100,00

Coll'acido nitrico si decompone anch'esso e dà aldeide metanitrobenzoica.

Etere ortonitrobenziletilico.



Il cloruro di ortonitrobenzile necessario alla preparazione dell'etere si ottiene insieme al cloruro di paranitrobenzile nitrando il cloruro di benzile. La parte liquida raffreddata con sale e neve lascia deporre un miscuglio dei cloruri di para e di ortonitroben-

Digitized by Google

zile, che si possono facilmente separare per cristallizzazione frazionata. La separazione si può accelerare di molto nel seguente modo: si preparano soluzioni alcooliche calde non troppo concentrate, e quando si giudica che per raffreddamento si sia oltrepassato il punto di saturazione, si introduce nel liquido un cristallino dell'uno o dell'altro cloruro. Si separano subito i cristalli della stessa specie, mentre quelli dell'altra non incominciano a depositarsi che più tardi. Se si decanta il liquido al momento opportuno si può raccogliere uno dei cloruri quasi del tutto scevro dell'altro, e che una seconda cristallizzazione basta a depurare completamente.

La preparazione dell' etere ortonitrobenziletilico si fa come quella del composto para. Si riscalda in recipiente chiuso il cloruro con alcool, si decompone con potassa alcoolica il cloruro che non ha preso parte alla reazione e si distilla in una corrente di vapor d'acqua (1).

Passa l'etere sotto forma d' un liquido giallo che alla luce poco a poco si abbruna. È insolubile nell' acqua, solubilissimo nell'alcool e nell' etere, non si solidifica neppure in un miscuglio di acido cloridrico e ghiaccio. All'analisi diede i risultati seguenti:

Da grammi 0,3660 di sostanza si ebbero grammi 0,1974 di acqua e grammi 0,8030 d'anidride carbonica.

Da grammi 0,2530 di sostanza si svilupparono 71 cmc. d'azoto alla temperatura di 13° e alla pressione di 731,5 mm. ridotta a zero.

E in cento parti.

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,83	59,67
H	5,99	6,08
N	7,74	7,73
O	26,44	26,52
	100,00	100,00

L'etere ortonitrobenziletilico si trasforma anch'esso per nitrazione in aldeide ortonitrobenzoica.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Aprile 1888.

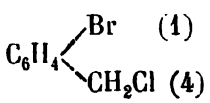
(1) Si ricorse immediatamente a questo metodo di preparazione senza tentare l'azione della potassa alcoolica, poichè Elbs in una memoria inserita nel Journal für praktische Chemie vol. XXXIV pag. 340 asserisce d'aver ottenuto, trattando il cloruro di ortonitrobenzile con potassa alcoolica, l'ortodinitrostilbene.

Digitized by Google

Derivati degli alcoli parabromo e paraclorobenzilico;

di GIORGIO ERRERA.

Come risulta da una memoria pubblicata l'anno scorso in questa Gazzetta (Vol. XVII pag. 193) non riuscii a preparare il cloruro di parabromobenzile



nè bromurando il cloruro di benzile a freddo, nè sottoponendo all'azione del cloro il parabromotoluene bollente. Tali metodi che servono benissimo alla preparazione del cloruro di paraclorobenzile e dei bromuri di parabromo e paraclorobenzile non diedero in questo caso risultati soddisfacenti, ottenni sempre il composto desiderato allo stato di miscuglio isomorfo col bromuro di parabromobenzile senza riuscire a separare l'uno dall'altro.

Sono giunto allo scopo partendo invece dall'alcool parabromobenzilico, e oggetto della presente memoria è appunto la preparazione del cloruro di parabromobenzile e lo studio di alcuni altri composti che ad esso si riannodano.

La preparazione dell'alcool parabromobenzilico per azione diretta del bromo sull'alcool non riesce, non perchè, come universalmente si ritiene, l'alcool si ossidi, ma perchè l'acido bromidrico che si forma anzichè mettersi in libertà reagisce sull'ossidrile. Infatti durante la reazione fatta in presenza di iodio e a freddo non si vede svilupparsi acido bromidrico, e il prodotto è costituito in piccola parte di aldeide benzoica, e per lo più di un miscuglio di bromuro di orto e di parabromobenzile facili a caratterizzarsi trasformandoli nelle aldeidi e quindi negli acidi corrispondenti.

L' alcool parabromobenzilico fu preparato da Jackson e Lowery (1) facendo bollire lungamente con acqua il bromuro di pa-

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft X, 1209.

Digitized by Google

rabromobenzile ed è questo il metodo al quale mi sono appigliato.

Affinchè la reazione sia completa è necessario far bollire a ricadere per parecchie ore, e precisamente sinchè i vapori del liquido caldo non cagionino più bruciore agli occhi; è bene operare sopra piccole porzioni, di quattro a cinque grammi per volta con un mezzo litro d'acqua circa, perchè i palloni danno spesso sussulti violenti e talvolta si rompono.

Jackson e Lowery non accennano che in questa reazione oltre all' alcool si formino altri prodotti, io però ho sempre ottenuto insieme ad esso anche l'etere corrispondente, e la quantità di quest'ultima sostanza aumenta allorquando si sostituisca all'acqua una soluzione diluita di idrato sodico, la quale decompone il bromuro di parabromobenzile più rapidamente che l'acqua pura.

Per evitare l'uso dei palloni di vetro che facilmente si rompono tentai sostituire ad essi un recipiente di ferro, ma in tal modo non riuscii ad ottenere che piccolissime quantità dell'alcool, e insieme ad esso dell'etere e delle sostanze insolubili nell'alcool anche bollente, e che non tentai neppure di cristallizzare da altri solventi. L'ottenere tali prodotti è dovuto probabilmente alla azione delle pareti metalliche del recipiente e tale ipotesi trova una conferma nel fatto che facendo bollire con polvere di zinco ed acqua il bromuro di parabromobenzile in pallone di vetro, non si forma più affatto nè l'alcool nè l'etere corrispondente, ma soltanto del parabibromodibenzile p. f. 114°

$$\begin{array}{l} (1)\ CH_2.C_6H_4.Br\ (4) \\ \quad\ \ \vdots \\ (1)\ CH_2.C_6H_4.Br\ (4) \end{array}$$

come risulta dalla analisi seguente:

Da grammi 0,1809 di sostanza si ebbero grammi 0,1984 di bromuro d'argento.

E in cento parti.

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{12}Br_2$
Br	46,65	47,05

Ho poi sperimentato che il cloruro di benzile bollito nelle medesime condizioni con polvere di zinco si trasforma in dibenzile.

L'alcool parabromobenzilico si separa facilmente dall'etere che contemporaneamente si forma, poichè questo è insolubile nell'ac-

Digitized by Google

qua anche bollente, quello vi si discioglie abbastanza e cristallizza per raffreddamento, quindi lo si può avere quasi puro decantando il liquido acquoso caldo dalla sostanza oleosa che si trova al fondo del pallone e che contiene tutto l'etere bromobenzilico. Da questo residuo che si solidifica per raffreddamento si può estrarre l'alcool che vi è ancora contenuto, facendo bollire con acqua, ovvero cristallizzando dall'alcool ordinario; l'etere molto meno solubile si separa per primo, mentre l'alcool solubilissimo rimane nelle ultime acque madri.

L' alcool parabromobenzilico da me ottenuto presenta tutti i caratteri assegnatigli da Jackson e Lowery, salvo il punto di fusione un pò più basso, 75° invece che 77°, il che può dipendere o da d fferenza nei termometri, o dalla presenza nell'alcool di J. e L. di un pò dell'etere corrispondente che fonde a temperatura più elevata. Cristallizza dall' acqua in lunghi aghi appiattiti, dall' alcool acquoso in aghi più piccoli o in laminette, è così solubile nell'alcool puro che, a meno di averne quantità considerevoli, non conviene cristallizzarlo da questo solvente. All' analisi diede i seguenti risultati:

Da grammi 0,3162 di sostanza si ottennero grammi 0,3179 di bromuro d'argento.

E in cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4\begin{cases}Br\\CH_2OH\end{cases}$
Br	42,78	42,79

Cloruro di parabromobenzile

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\CH_2Cl\end{cases}$$

La trasformazione dell'alcool nel cloruro corrispondente si può eseguire mediante il pentacloruro di fosforo che agisce a freddo e con molta energia. In causa però della sua azione disidratante, insieme al cloruro si forma anche dell'etere bromobenzilico e accanto a questi, altri prodotti secondari che poi è difficile allontanare per cristallizzazione. La preparazione del cloruro riesce assai meglio riscaldando l'alcool in tubi chiusi per tre o quattro ore

Digitized by Google

verso i 150° con acido cloridrico fumante. La trasformazione è completa, e per raffreddamento il cloruro si solidifica in una massa bianca cristallina che poi si cristallizza dall'alcool.

Si ottiene così il cloruro sotto forma di aghi bianchi splendenti solubilissimi nell'alcool caldo, meno nel freddo, fondenti alla temperatura di 38 39°. All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Grammi 0,3803 di sostanza diedero grammi 0,5934 di cloruro e bromuro d'argento e grammi 0,0120 di argento. La perdita di peso avuta nel trasformare in cloruro il miscuglio dei sali d'argento fu di grammi 0,0802:

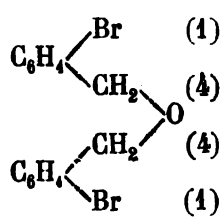
E in cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4\begin{cases}Br\\CH_2Cl\end{cases}$
Br	39,04	38.92
Cl	17,09	17,28

Il cloruro di parabromobenzile si presenta sotto un aspetto identico a quello del cloruro di paraclorobenzile e dei bromuri di paracloro e parabromobenzile ed è con essi perfettamente isomorfo, tanto è vero che le sue soluzioni soprasature cristallizzano immediatamente per aggiunta di un cristallo d'una qualunque delle suddette sostanze. Ciò spiega la coesistenza del bromuro e del cloruro di parabromobenzile nello stesso cristallo, come ho fatto notare nella memoria già citata.

I vapori di cloruro di parabromobenzile irritano gli occhi, molto meno però del bromuro. Tra tutte queste sostanze posseggono un'azione molto più irritante quelle che contengono il bromo nella catena laterale, di quelle che lo hanno nel nucleo.

Etere parabromobenzilico



L'etere parabromobenzilico accompagna l'alcool ottenuto per ebollizione con acqua o con soda diluita del bromuro corrispon-

Digitized by Google

dente. La formazione dell' etere avviene contemporaneamente e non posteriormente a quella dell' alcool, poichè l' alcool bollito a lungo con acqua, o con soda, non si trasforma nell'etere. Questo si trova nel liquido oleoso che rimane in fondo al pallone nel quale si è fatto bollire il bromuro, e che solidifica per raffreddamento. Lo si purifica mediante ripetute cristallizzazioni dall' alcool nel quale esso è assai meno solubile dell'alcool corrispondente; la sua solubilità in questo liquido decresce anzi con rapidità col crescere della purezza.

L'etere si può anche ottenere per azione dei disidratanti (piccole quantità di acido solforico, anidride borica, cloruro di zinco fuso) sull' alcool. L' acido solforico non agisce che concentrato e caldo, e in tal caso la reazione è molto violenta e si forma poco etere insieme ad altri prodotti semisolidi che non ho studiati; per l'anidride borica è necessario far bollire troppo lungamente, e allora l'etere formatosi va man mano decomponendosi; il cloruro di zinco invece agisce a temperatura inferiore a quella di ebollizione dell'alcool, a un certo punto incomincia la reazione che prosegue da sola senza bisogno di ulteriore riscaldamento ed è accompagnata da abbondante sviluppo di vapor d' acqua che va a condensarsi sulle pareti del palloncino. Con quest'ultimo metodo il rendimento è quasi teorico.

L'etere paraclorobenzilico si presenta come l'alcool in lunghi aghi appiattiti, è insolubile nell' acqua, poco solubile nell' alcool caldo, pochissimo nel freddo, fonde a 85-86°, diede all'analisi i risultati seguenti:

I Grammi 0,4280 di sostanza diedero grammi 0,4508 di bromuro d'argento.

II. Grammi 0,2945 di sostanza diedero grammi 0,3115 di bromuro d'argento.

III. Grammi 0,5160 di sostanza diedero grammi 0,5457 di bromuro d'argento.

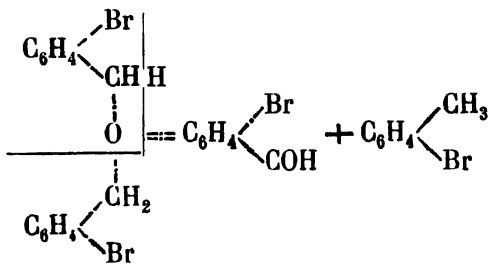
IV. Grammi 0,3850 di sostanza diedero grammi 0,1276 d'acqua e grammi 0,6688 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	trovato				calcolato per
	I	II	III	IV	$(Br.C_6H_4.CH_2)_2O$
Br	44,82	45,01	45,00		44,94
C				47,37	47,19
H				3,68	3,37

Digitized by Google

Anche su quest'etere volli confermare il modo generale di decomposizione sotto l'influenza del calore nell'aldeide e nell'idrocarburo corrispondente, e trovai infatti che facendolo bollire per qualche tempo si scinde in parabromotoluene ed aldeide parabromobenzoica secondo l'equazione:



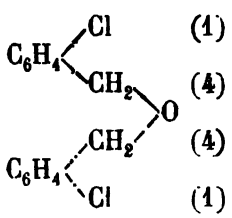
La decomposizione avviene rapidamente, e i due prodotti si separano con facilità, distillando le prime porzioni costituite da parabromotoluene il quale cristallizza già lungo il tubo dell'apparecchio distillatore, e trattando il residuo con bisolfito sodico il quale si combina coll'aldeide.

Sarebbe stato pure interessante lo studio completo dei prodotti di nitrazione dell'etere parabromobenzilico, trovandoci in presenza di un caso alquanto diverso da quelli precedentemente studiati (loco citato). Nel nitrare gli eteri benzilisoamilico e benzilisobutilico potei constatare accanto alla formazione di aldeide benzoica, quelli dei nitrati di isoamile e di isobutile, nè v'ha ragione alcuna per non ammettere che anche quando il radicale alcoolico grasso è l'etile non si formi l'analogo nitrato etilico. Ma qui trattandosi di un etere contenente ambedue i radicali appartenenti alla serie aromatica, e di più identici, era interessante il vedere se si formasse aldeide parabromobenzoica soltanto, comportandosi i due radicali ugualmente di fronte all'acido nitrico, ovvero si ottenesse il nitrato dell'alcool corrispondente, o la reazione infine procedesse in modo diverso. E il dubbio che non si formi il nitrato di parabromobenzile è reso naturale dal fatto che i nitrati corrispondenti ad alcoli aromatici presentano serie difficoltà di preparazione, tanto è vero che quello di benzile si conosce solo imperfettamente, e il nitrato di paranitrobenzile ottenuto per nitrazione con acido cloridrico concentratissimo dell'alcool corrispondente, si decompone già per ebollizione con acqua.

Digitized by Google

Disgraziatamente la poca quantità di etere parabromobenzilico che aveva a mia disposizione non mi permise di fare in modo completo lo studio desiderato. Che accanto all'aldeide parabromobenzoica si formino sostanze nitrate è certo, ma di qual natura esse sieno non potrei dire con sicurezza. Allorquando si sottopone a distillazione con vapor d'acqua il prodotto greggio della nitrazione, passa aldeide parabromobenzoica con alcuni prodotti contenenti azoto; rimane nel pallone una sostanza di color giallo chiaro, solubile nell'acqua bollente, poco nella fredda dalla quale si deposita cristallizzata in aghi sottili, facilmente solubile nell' alcool e che fonde a 163-164°. Una determinazione di azoto ed una di bromo mi diedero numeri concordanti con quelli richiesti dal nitrato di parabromobenzile (N 5,90 % invece di 6,03; Br 34,54 % invece di 34,48), però i risultati ottenuti meritano una fiducia relativa in causa delle quantità troppo piccole di sostanza sulle quali dovetti operare. Ciò che poi mi fa dubitare si tratti veramente del nitrato di parabromobenzile è la stabilità della suddetta sostanza che non si decompone neppure bollita con carbonato sodico abbastanza concentrato.

Etere paraclorobenzilico



La formazione dell' etere parabromobenzilico per ebollizione con acqua o con soda del bromuro corrispondente, è un fatto eccezionale, poichè in generale i composti simili in condizioni analoghe danno l'alcool e non l'etere. Nemmeno il cloruro di paraclorobenzile composto tanto analogo al bromuro si comporta com'esso; facendolo bollire con acqua o con idrato sodico diluito si trasformò completamente in alcool (1) p. f. 71° senza ch'io abbia riscontrato traccia dell'etere corrispondente.

(1) C. L. Jackson e A. W. Field. American chemical Journal 2, 88.

Digitized by Google

Ho preparato poi l'etere per azione del cloruro di zinco fuso sull'alcool; la reazione procede come nel caso precedente, e il rendimento è quasi teorico. L'etere paraclorobenzilico è solido e cristallizza dall' alcool in aghi o laminette, è molto meno solubile nell'alcool dell'alcool paraclorobenzilico, fonde da 54-55° a temperatura inferiore a quella di fusione dell'alcool corrispondente 71°, mentre avviene l'opposto per l'etere parabromobenzilico che fonde a temperatura più elevata dell' alcool da cui deriva. All' analisi diede i seguenti risultati:

I. Da grammi 0,3291 di sostanza si ottennero grammi 0,3576 di cloruro d'argento.

II. Da grammi 0,2810 di sostanza risultarono grammi 0,1212 d'acqua e grammi 0,6525 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	trovato		calcolato per
	I	II	$(Cl.C_6H_4.CH_2)_2O$
Cl	26,88		26,59
C		63,32	62,92
H		4,79	4,50

L'etere paraclorobenzilico bollito a ricadere si decompone rapidamente in aldeide paraclorobenzoica e paraclorotoluene.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università Giugno 1888.

Digitized by Google

Separazione e dosamento del cloro, bromo, iodio e cianogeno;

di G. ERRERA.

Benchè si presenti assai raramente il caso di dover analizzare una sostanza la quale contenga il cianogeno insieme al cloro bromo e iodio, pure nella determinazione degli alogeni in composti organici azotati mediante arroventamento in presenza di calce, avviene spesso la formazione di cianuro di calcio, e quindi insieme ai derivati alogenici si precipita pure del cianuro di argento. Essendomi trovato precisamente in questo caso ebbi occasione di studiare i metodi di separazione del cianogeno dai corpi alogeni, argomento che nei manuali di chimica analitica è trattato imperfettamente, poichè vengono considerati alcuni casi particolari soltanto, e suggeriti quasi sempre metodi lunghi e complicati.

Oggetto della presente memoria è descriverne uno generale, che mi ha dato risultati abbastanza soddisfacenti, e che è molto semplice avuto riguardo alla complessità del problema. Esso riposa sulla azione che gli idracidi esercitano sui sali d'argento del cloro, bromo, iodio e cianogeno, appartiene alla categoria delle analisi indirette e se ha l'inconveniente di esigere una grande precisione in alcune pesate, ha però il vantaggio che, un caso solo eccettuato, tutte le operazioni si fanno successivamente sulla stessa quantità di sostanza e sempre nel medesimo crogiuolo.

Il comportamento dei sali alogenici dell'argento di fronte agli idracidi è, generalmente parlando, opposto a quello di fronte agli alogeni liberi. Mentre il bromo tende a spostare l'iodio dall'ioduro d'argento e il cloro a spostare il bromo e l'iodio dai sali corrispondenti (1), l'acido iodidrico decompone facilmente il cloruro ed

(1) Notisi però che, sebbene con maggiore difficoltà, possono anche aver luogo le reazioni inverse, e che il bromo ad esempio fatto passare a lungo sul cloruro di argento fuso è capace di spostarne il cloro.

Digitized by Google

il bromuro d' argento trasformandoli in ioduro, e l' acido bromidrico è pure capace di trasformare in bromuro il cloruro d' argento. Ciò in rapporto alle seguenti equazioni date dalla termochimica e che si riferiscono con esattezza agli idracidi gazosi, e approssimativamente alle loro soluzioni molto concentrate.

$$(AgCl) + (HBr) = (AgBr) + (HCl) + 688$$
$$(AgCl) + (HI) = (AgI) + (HCl) + 1246$$
$$(AgBr) + (HI) = (AgI) + (HBr) + 558$$

La trasformazione avviene facilmente e completamente anche adoperando soltanto un piccolo eccesso dell' acido di cui si vuol preparare il sale, purchè si eviti di riscaldare troppo fortemente il sale d'argento prima di sottoporlo all'azione dell'acido Da una serie di esperienze preliminari ho potuto constatare che il cloruro d'argento, disseccato in una stufa ad acqua alla temperatura di 100°, si trasforma completamente in bromuro, per aggiunta di poche goccie d'acido bromidrico e successiva evaporazione a bagno maria dell' eccesso d' acido. Mentre se il sale d' argento fu portato alla temperatura di 130° la trasformazione non è più completa, anche ripetendo più volte l'aggiunta d'acido bromidrico e lo svaporamento a bagno maria; una piccola quantità del cloruro rimane sempre inalterata.

Ma se gli idracidi tendono ad agire sui loro sali d'argento nel modo sopra accennato, non si deve però credere che non possano avvenire anche le reazioni inverse. In un lavoro piuttosto recente (1) Potilitzin ha dimostrato che in speciali condizioni possono l'acido cloridrico e il bromidrico trasformare nei sali corrispondenti il bromuro e l'ioduro d'argento, benchè la reazione in questo senso sia ben presto limitata da quella in senso inverso. Finisce, dopo parecchi giorni di azione, per stabilirsi uno stato di equilibrio, e quindi eliminando uno dei prodotti si può sempre far si che la reazione avvenga in modo completo nel senso che si desidera.

Malgrado ciò ho potuto constatare che in date condizioni di quantità e di tempo, molto diverse da quelle in cui operò Potilitzin, si può considerare come nulla la azione che l' acido cloridrico ed il bromidrico esercitano sull'ioduro d'argento; infatti collocai in un piccolo crogiuolo gr. 0,3337 di ioduro d' argento dis-

(1) Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft XIV, 2044.

Digitized by Google

seccato a 100° e vi evaporai a bagno maria e a due riprese parecchi centimetri cubi di acido cloridrico fumante, senza osservare un cambiamento sensibile di peso. La prima volta il peso era disceso a gr. 0,3335, la seconda salito di nuovo a gr. 0,3336, piccole differenze che non si possono certamente attribuire a decomposizione dell'ioduro.

Analogamente gr. 0,5236 di ioduro d'argento trattati una volta con acido bromidrico concentrato (densità 1,49) nel modo anzidetto mi diedero una perdita di peso di 2 decimilligrammi. Soltanto dopo l'evaporazione d'una seconda quantità d'acido bromidrico in eccesso molto considerevole (cosa che non occorre mai nel processo analitico che sto per indicare) ebbi una perdita di peso un pò maggiore, cioè di 7 decimilligrammi.

L'azione dell'acido cloridrico sul bromuro d'argento è alquanto più sensibile, benchè sempre piccolissima. Gr. 0,3335 di bromuro trattati come sopra con parecchi centimetri cubi d'acido cloridrico fumante perdettero un milligrammo e un decimo di peso. Questo fatto però non può recare inconveniente sensibile nel processo della analisi poichè, come si vedrà in seguito, è possibile far si che il bromuro d'argento non si trovi in presenza che a poche goccie d'acido cloridrico libero, le quali non possono esercitare su di esso che una azione affatto trascurabile; il che del resto verrà dimostrato pure dalla esperienza.

In quanto al cianuro d'argento esso è decomposto colla massima facilità dall'acido cloridrico e meglio ancora dal bromidrico e dall'iodidrico. La reazione avviene già a freddo, e si può quasi considerare come finita allorchè una goccia d' acido aggiunto non produce più effervescenza. Si dissecca a bagno maria, dopo aver versate per precauzione altre due o tre goccie d'acido, e prima di pesare si riscalda sino a principio di fusione. Ciò per scacciare il sale di ammonio formatosi per opera dell'idracido in eccesso che agisce sull'acido cianidrico idratandolo parzialmente e producendo formiato di ammonio. E che la sostanza bianca che si volatilizza durante il riscaldamento sia veramente il sale di ammonio corrispondente all'idracido adoperato, ho potuto constatare raccogliendola sulla parete esterna d'un tubo d'assaggio pieno d'acqua e sottoponendola all'azione del reattivo di Nessler che diede il precipitato rosso caratteristico.

Quando si sia aggiunto l'acido con precauzione, il sale di ammonio si forma in piccolissima quantità e basta allora riscaldare il contenuto del crogiuolo sino a principio di fusione, che se l'a-

Digitized by Google

cido fu versato in eccesso sin da principio, il sale di ammonio rimane in quantità molto considerevole, e in tal caso è necessario tener la massa in fusione completa finchè cessi lo sviluppo di fumi bianchi. In nessun modo sono riuscito ad evitare del tutto la formazione del sale di ammonio, neppure aggiungendo l'idracido goccia a goccia e scacciando l'acido cianidrico per riscaldamento a bagno maria dopo l'addizione di ciascuna goccia.

I

Separazione del cianogeno da uno dei tre corpi alogeni, e di due alogeni l'uno dall'altro

Il Rose, che nel suo trattato di chimica analitica non si occupa che della separazione del cianogeno dal cloro, indica come metodo migliore il trattamento con acido cloridrico del miscuglio di cloruro e cianuro d'argento disseccato prima a temperatura non superiore ai 100°. L' aumento di peso moltiplicato per 14,23216 dà la quantità di cianuro d'argento decomposto; per differenza si ha poi il cloruro. Il Rose aggiunge che dopo avvenuta la decomposizione per opera dell'acido cloridrico basta riscaldare il contenuto del crogiolo sino a principio di fusione senza che sia necessario fonderlo completamente. Per questo mi riferisco a quanto esposi nel paragrafo precedente.

Benchè si possa trasformare il cianuro d' argento in cloruro anche quando si tratti di operare la separazione del cianogeno dal bromo o dall'iodio, in questi casi c'è tutta la convenienza a sostituire all'acido cloridrico rispettivamente il bromidrico e l'iodidrico. Operando in tal modo si ha prima di tutto il vantaggio che gli acidi bromidrico e iodidrico reagiscono con maggiore energia del cloridrico, in secondo luogo che l'aumento di peso prodotto dalla trasformazione è più considerevole e quindi gli errori di esperienza influiscono meno sulla esattezza del risultato, in terzo luogo, e nel caso speciale della separazione del cianuro dal bromuro d' argento, si può aggiungere l' acido bromidrico senza le precauzioni assolutamente necessarie allorchè si voglia adoperare l'acido cloridrico, che introdotto in eccesso può, come si è visto antecedentemente, decomporre leggermente il bromuro d'argento.

Nella separazione del cianuro dal bromuro d'argento con acido bromidrico il fattore per cui si deve moltiplicare l'aumento di peso è 2,48494.

Digitized by Google

Nella separazione del cianuro dall' ioduro d'argento mediante l'acido iodidrico l'aumento di peso va moltiplicato per 1,32896.

Finalmente si può adoperare l'acido iodidrico e il bromidrico anche quando si tratti di separare il cianuro dal cloruro d'argento, e l'acido iodidrico quando si voglia separare il cianuro dal bromuro d'argento. Notisi però che in questi casi l'azione dell' idracido si porta non soltanto sul cianuro d'argento, ma anche sul sale alogenico che lo accompagna, e si finisce per ottenere un sale unico. Il calcolo si fa basandosi sulla quantità totale d' argento, che risulta per una semplice proporzione dal peso dell'unico sale d'argento rimasto dopo operata la decomposizione coll' idracido. Giudico inutile soffermarmi sui calcoli che sono semplicissimi e che del resto si possono trovare in tutti i trattati di chimica analitica, applicati ai casi analoghi della separazione di due alogeni per riduzione dei sali d'argento ad argento metallico. Basti accennare che le formule alle quali si arriva sono:

$$x = \frac{an - b(n+1)}{n-m} \qquad y = \frac{am - b(m+1)}{m-n}$$

nelle quali y rappresenta il cianogeno, x l'alogeno che lo accompagna, a il peso dei due sali d'argento, b quello dell' argento in essi contenuto, n il rapporto tra l'argento e il cianogeno nel cianuro, m il rapporto tra l'argento e il corpo alogeno nel sale mescolato al cianuro.

Esempi di analisi. — 1°. *Separazione del cianogeno dal cloro mediante l'acido bromidrico.* Da gr. 0,1997 di cloruro di sodio e gr. 0,1859 di cianuro (1) potassico mescolati insieme risultarono gr. 0,8498 di sali d'argento e gr. 0,0112 di argento metallico. Dopo fatto agire l' acido bromidrico , il bromuro ottenuto pesava gr. 1,1472 pari a gr. 0,6590 di argento. Eseguito il calcolo secondo le formule scritte precedentemente ottenni riferendomi a cento parti del miscuglio primitivo.

	trovato	calcolato
Cl	31,56	31,39
Cy	18,75	18,93

(1) Il cianuro potassico fu da me preparato trattando con acido cianidrico una soluzione alcoolica di idrato potassico e conteneva il 39,27 % di cianogeno invece del 39,96 % come mi risultò da una analisi preliminare.

Digitized by Google

2°. *Separazione del cianogeno dal cloro mediante l' acido iodidrico.* Da gr. 0,1190 di cloruro di sodio e gr. 0,1494 di cianuro potassico ottenni gr. 0,5847 di sali d'argento e gr. 0,0067 di argento. L'ioduro d' argento risultante per l'azione dell' acido iodidrico pesava gr. 0,9913 e conteneva quindi gr. 0,4557 di argento. E su cento parti del miscuglio primitivo.

	trovato	calcolato
Cl	27,12	26,87
Cy	21,68	21,86

Per la ragione addotta nel paragrafo precedente, il miscuglio dei sali d'argento, prima di venir trattato cogli acidi bromidrico o iodidrico, fu disseccato a temperatura non superiore ai 100°.

Per ciò che riguarda la separazione di due alogeni qualunque l'uno dall'altro si può trar profitto del modo di agire degli idracidi sui loro sali d'argento, è però più spiccio e più semplice seguire il metodo classico indicato dagli autori, trasformare cioè il miscuglio dei sali d'argento in cloruro mediante il cloro gazoso. Perciò giudico inutile insistere su questo argomento.

II

Separazione del cianogeno da due corpi alogeni qualsiasi e dei tre alogeni l'uno dall'altro

Supponiamo di dover analizzare una sostanza contenente contemporaneamente cianogeno e due corpi alogeni qualunque. Si precipita tutto allo stato di sale d'argento, il precipitato si raccoglie sopra un filtro e quindi, dopo averlo disseccato a 100°, in un crogiuolo tarato. Il filtro si brucia e l'argento metallico si pesa a parte, il crogiuolo contenente il miscuglio dei sali si pone in una stufa ad acqua e vi si lascia finchè non diminuisca più di peso. Quando si è sicuri che il precipitato sia perfettamente secco lo si pesa, e quindi si aggiunge cautamente nel crogiolo stesso dell'acido cloridrico fumante il quale decompone il cianuro d' argento trasformandolo in cloruro, e lascia sensibilmente intatti gli altri due sali. Si scaccia a bagno maria l'eccesso di acido cloridrico, eccesso che si deve procurare sia piccolissimo quando è presente il bromuro d'argento, si riscalda quindi alla lampada sino a fusione per scacciare il cloruro di ammonio formatosi, si lascia raffreddare e si

Digitized by Google

pesa. Si fonde di nuovo il miscuglio dei sali e si fa contemporaneamente passare del cloro in modo di trasformare tutto in cloruro. Allorquando si è sicuri che la reazione è completa si pesa di nuovo e si hanno così i dati necessarî e sufficienti al calcolo dell'analisi.

Sieno α, β, γ, le quantità d'argento contenute nei tre sali, x ed y le quantità dei corpi alogeni, v la quantità di cianogeno. Sia a il peso del miscuglio primitivo dei sali d'argento, c quello che risulta dopo la trasformazione del cianogeno v in cloro w, b il peso totale dell'argento che si deduce immediatamente da quello del cloruro ottenuto dopo aver fatto passare il cloro sul miscuglio fuso. Posso stabilire le seguenti equazioni.

$$\alpha + x + \beta + y + \gamma + v = a \qquad (1)$$
$$\alpha + \beta + \gamma = b \qquad (2)$$
$$\alpha + x + \beta + y + \gamma + w = c \qquad (3)$$
$$\frac{\alpha}{x} = m \qquad \frac{\beta}{y} = n \qquad \frac{\gamma}{v} = p \qquad \frac{w}{v} = s \qquad (4)$$

Le equazioni sono sette e sette sono le incognite da determinare cioè α, β, γ, x, y, v, w; sono dati dall' esperienza a, b, c, mentre m, n, p, s esprimono i rapporti invariabili esistenti tra i pesi degli atomi che costituiscono le molecole.

Sottraendo la equazione (1) dalla (3) ottengo $w - v = c - a$, ma essendo $w = vs$, risulta $v(s-1) = c - a$ e quindi

$$v = \frac{c-a}{s-1} \qquad (5)$$

Sostituendo nella equazione (2) ad α, β e γ i loro valori dati dalle (4) ottengo $mx + ny + pv = b$. D'altra parte confrontando le equazioni (2) e (3) si vede subito che quest' ultima può mettersi sotto la forma $x + y + sv = c - b$; moltiplicandola successivamente per m e per n ottengo le due equazioni:

$$mx + my + msv = mc - mb \text{ ed } nx + ny + nsv = nc - nb$$

che sottratte membro a membro dalla $mx + ny + pv = b$ mi danno

$$(m - n)y + (ms - p)v = cm - b(m + 1)$$
$$(m - n)x + (p - ns)v = b(n + 1) - cn$$

Digitized by Google

E finalmente sostituendo a v il suo valore (5), risolvendo rispetto ad y e ad x, e riducendo ho.

$$y = \frac{a(ms - p) - b(m + 1)(s - 1) + c(p - m)}{(m - n)(s - 1)} \qquad (6)$$

$$x = \frac{a(p - ns) + b(n + 1)(s - 1) - c(p - n)}{(m - n)(s - 1)} \qquad (7)(^*)$$

Tali equazioni che sono generalissime si semplificano alquanto se uno dei sali d'argento è il cloruro, se cioè ad esempio x rappresenta del cloro. Allora, rappresentando anche w del cloro, è evidente essere $\frac{\gamma}{w} = m$. Questa equazione moltiplicata membro a membro coll'ultima delle (4) dà $\frac{\gamma}{v} = ms$, e quindi $p = ms$. Le eguaglianze (6) e (7) sostituendo a p il suo valore ms diventano allora.

$$y = \frac{cm - b(m + 1)}{m - n} \qquad (6 \text{ bis})\ (^{**})$$

$$x = \frac{as(m - n) + b(n + 1)(s - 1) - c(ms - n)}{(m - n)(s - 1)} \qquad (7 \text{ bis})$$

Queste formule piuttosto complicate diventano nella pratica molto semplici, quando si calcolino prima i coefficienti numerici corrispondenti alle costanti m, n, p, s. Nel caso si tratti di un miscuglio di bromuro, ioduro e cianuro d' argento bisogna ricorrere alle formule generali (5) (6) (7) nelle quali x può rappresentare il bromo (peso atomico 79,76), y l' iodio (peso atomico

(*) Nel calcolo anzichè ricorrere direttamente a tutte e tre le formule (5) (6) (7), conviene dopo aver determinate due incognite, sostituire i loro valori nella equazione (1) che dà direttamente il valore della terza incognita. Tale osservazione vale anche per gli altri casi studiati in seguito.

(**) La equazione (6 bis) può esser posta sotto una forma un pò più semplice, introducendo in luogo di b peso dell'argento totale, d peso del cloruro corrispondente che si ha direttamente dalla esperienza. È evidente allora che per la prima delle formule (4) è $\frac{b}{d - b} = m$, quindi $b = d\frac{m}{m + 1}$ e sostituendo nella (6 bis) $y = \frac{(c - d)m}{m - n}$

Digitized by Google

126,54) e v indica il cianogeno (peso molecolare 25,98). Si ha allora:

$$m = \frac{107,66}{79,76}, \quad n = \frac{107,66}{126,54}, \quad p = \frac{107,66}{25,98}, \quad s = \frac{35,37}{25,98}$$

e sostituendo questi valori nelle formule (5) (6) (7), esse diventano.

$$Cy = v = (c - a)\ 2,76679 \qquad (8)$$
$$I = y = -a\ 12,78766 - b\ 4,70902 + c\ 15,49268 \qquad (9)$$
$$Br = x = a\ 16,55448 + b\ 3,70902 - c\ 18,25947 \qquad (10)$$

In questo caso però è opportuno modificare il metodo generale come segue. All'acido cloridrico nel decomporre il cianuro d'argento si sostituisce il bromidrico, in tal modo non si corre più l'eventuale pericolo che l'acido aggiunto senza la cautela necessaria possa trasformare in cloruro anche un pò di bromuro d'argento, e in secondo luogo le probabilità di errore vengono diminuite perchè al cianuro d'argento si sostituisce il bromuro molto più pesante del cloruro. É evidente che nelle formule generali, rappresentando ora tanto x che w del bromo, è $p = ms$, per cui si possono sostituire ad esse le abbreviate (5) (6 bis) (7 bis). Le costanti m, n, s assumono i valori

$$m = \frac{107,66}{79,76} \qquad n = \frac{107,66}{126,54} \qquad s = \frac{79,76}{25,98},$$

e i coefficienti numerici si modificano nel modo seguente.

$$Cy = v = (c - a)\ 0,48308 \qquad (11)$$
$$I = y = c\ 2,70501 - b\ 4,70902 \qquad (12)$$
$$Br = x = a\ 1,48308 + b\ 3,70902 - c\ 3,18810 \qquad (13)$$

Allorchè si tratta di analizzare un miscuglio di bromuro, cloruro e cianuro d'argento si ricorre alle formule (5) (6 bis) (7 bis) nelle quali x rappresenta il cloro (peso atomico 35,37) y il bromo, v il cianogeno. Si ha

$$m = \frac{107,66}{35,37} \qquad n = \frac{107,66}{79,76} \qquad s = \frac{35,37}{25,98}$$

e sostituendo questi valori nelle formule (5) (6 bis) (7 bis) esse diventano.

$$Cy = v = (c - a)\ 2,76679 \qquad (14)$$
$$Br = y = c\ 1,79680 - b\ 2,38711 \qquad (15)$$
$$Cl = x = a\ 3,76679 + b\ 1,38711 - c\ 4,56361 \qquad (16)$$

Digitized by Google

Se finalmente si deve analizzare un miscuglio di cloruro, ioduro e cianuro d'argento, si ricorre sempre alle formule (5) (6 bis) (7 bis) nelle quali x rappresenta il cloro, y l' iodio, v il cianogeno ed è

$$m = \frac{107,66}{35,37} \qquad n = \frac{107,66}{126,54} \qquad s = \frac{35,37}{25,98}$$

Sostituendo questi valori nelle solite formule ottengo

$$Cy = v = (c - a)\ 2,76679 \qquad (17)$$
$$I = y = c\ 1,38796 - b\ 1,84395 \qquad (18)$$
$$Cl = x = a\ 3,76679 + b\ 0,84395 - c\ 4,15476 \qquad (19)$$

Allorquando non vi sia più il cianogeno ma si tratti di separare il cloro, il bromo e l' iodio, il processo pratico è uguale a quello descritto pel caso della presenza del cianogeno, salvo che il miscuglio primitivo dei tre sali d'argento, disseccato sempre a temperatura non superiore ai 100°, si tratta anzichè col cloridrico coll'acido bromidrico. Questo decompone il cloruro d'argento trasformandolo in bromuro, e lascia intatti gli altri due sali. Evidentemente le formule da applicarsi sono le solite 5 (6 bis) (7 bis) nelle quali x rappresenti il bromo, y l'iodio, v il cloro e quindi

$$m = \frac{107,66}{79,76}, \qquad n = \frac{107,66}{126,54} \qquad s = \frac{79,76}{35,37}$$

Sostituendo ai coefficienti i loro valori numerici si hanno le formule:

$$Cl = v = (c - a)\ 0,79680 \qquad (20)$$
$$I = y = c\ 2,70501 - b\ 4,70902 \qquad (21)$$
$$Br = x = a\ 1,79680 + b\ 3,70902 - c\ 3,50180 \qquad (22)$$

Le costanti a, b, c conservano il solito significato.

Esempi di analisi — 1°. *Separazione del bromo, iodio e cianogeno mediante l'acido bromidrico.* Da gr. 0,1308 di bromuro di potassio, gr. 0,1282 di ioduro di potassio, gr. 0,2281 di cianuro di potassio mescolati insieme ottenni gr. 0,8423 di sali d'argento (a) e gr. 0,0041 di argento metallico. Dopo trasformazione del cianuro in bromuro, il peso dei sali giunse a gr. 1,0262 (c) per poi ridiscendere, dopo trasformato tutto in cloruro, a gr. 0,7555 pari a gr. 0,5687 di argento (b). Facendo uso delle formule (11)

Digitized by Google

(12) (13), e riferendomi a 100 parti del miscuglio primitivo dei sali potassici, ebbi i seguenti numeri:

	trovato	calcolato
Cy	18,35	18,39
I	20,27	20,11
Br	17,94	18,03

2°. *Separazione del cloro, bromo e cianogeno mediante l'acido cloridrico.* Da gr. 0,1111 di cloruro di sodio, gr. 0,2954 di bromuro potassico, gr. 0,1114 di cianuro potassico risultarono gr. 0,9609 di sali d'argento (*a*) e gr. 0,0048 di argento metallico. La trasformazione del cianuro in cloruro fece salire il peso totale a gr. 0,9767 (*c*), peso che diminuì sino a gr. 0,8675 pari a gr. 0,6530 di argento (*b*), poichè tutto fu ridotto a cloruro. Sostituendo nelle formule (14) (15) (16) e portando come il solito a cento ottenni:

	trovato	calcolato
Cy	8,49	8,45
Br	38,15	38,30
Cl	13,23	13,00

3°. *Separazione del cloro, iodio e cianogeno mediante l' acido cloridrico.* Da gr. 0,1613 di cloruro sodico, gr. 0,1648 di ioduro potassico e gr. 0,1671 di cianuro potassico ebbi gr. 0,9557 di sali d'argento (*a*) e gr. 0,0063 di argento metallico. Fatte le solite reazioni risultarono $c =$ gr. 0,9786, $b =$ gr. 0,6696 Sostituendo nelle formule (17) (18) (19), e portando a cento ottenni i valori seguenti:

	trovato	calcolato
Cy	12,98	13,30
I	25,31	25,54
Cl	20,28	19,82

4°. *Separazione del cloro, bromo e iodio mediante l'acido bromidrico.* Da gr. 0,1350 di cloruro di sodio, gr. 0,1989 di bromuro di potassio, gr. 0,1524 di ioduro potassico risultarono gr. 0,8491 di sali d'argento (*a*) e gr. 0,0078 di argento metallico. Dopo trattamento con acido bromidrico il peso totale salì a gr. 0,9500 (*c*) e dopo fatto agire il cloro ridiscese a gr. 0,6921 pari a gr. 0,5209

Digitized by Google

di argento (*b*). Facendo uso delle formule (20) (21) (22) e riferendo tutto a cento parti del miscuglio primitivo risultò:

	trovato	calcolato
Cl	16,78	16,82
I	24,33	23,95
Br	27,39	27,46

III

Separazione del cianogeno da tutti e tre gli alogeni contemporaneamente.

I quattro corpi da dosare si precipitano come sempre allo stato di sale d'argento ed il precipitato, raccolto sopra un filtro ed asciugato a temperatura non superiore ai 100°, si divide in due porzioni che si fanno cadere in due crogiuoli tarati, si disseccano perfettamente, sempre a 100°, e si pesano; il filtro si brucia e l'argento metallico che ne risulta si raccoglie a parte.

Sopra una delle due porzioni si versa acido cloridrico fumante goccia a goccia, procurando di adoperarne il minore eccesso possibile per non correre il pericolo di decomporre anche un pò del bromuro d' argento. Si dissecca a bagno maria, si fonde la massa per scacciare il poco cloruro di ammonio formatosi e si pesa.

La seconda porzione si sottopone al medesimo trattamento, adoperando invece l'acido bromidrico (densità 1,49). Nel primo caso è il solo cianuro d'argento che si decompone e dà cloruro, nel secondo sono tanto il cianuro che il cloruro d'argento che vengono trasformati in bromuro. Con semplici proporzioni si possono poi riferire i risultati ottenuti per ciascuna delle due porzioni alla totalità del precipitato, ed è evidente che in teoria la cosa si riduce ad aver trattato tutto intero il miscuglio dei sali d'argento, dapprima con acido cloridrico, poi successivamente con acido bromidrico. (1).

(1) Avea anche tentato in pratica questo metodo per evitare la divisione del precipitato primitivo in due crogiuoli, ma non vi sono riuscito, poichè dopo il primo trattamento con acido cloridrico è necessario riscaldar troppo per scacciare completamente il cloruro di ammonio. Ed anche se si è rimasti molto al di sotto della temperatura di fusione dei sali d'argento, pure l'acido bromidrico che si deve aggiungere dopo

Digitized by Google

Da ultimo sopra una o l'altra delle due porzioni, od anche su tutte e due se si desidera avere un controllo, si fa agire il cloro gazoso, e quando la trasformazione in cloruro è completa si pesa. Nel calcolo considererò le pesate già riferite a tutto il precipitato.

Sieno α, β, γ, δ le quantità d'argento contenute nei quattro sali, x, y, z, v le quantità di cloro, bromo, iodio, cianogeno, a il peso del miscuglio primitivo dei sali d'argento, c quello che risulta dopo la trasformazione del cianogeno in cloro w, d quello che risulta dopo la trasformazione del cianogeno e del cloro in bromo w_1 e w_2, b il peso totale dell'argento corrispondente a quello del cloruro ottenuto dopo aver fatto passare il cloro sul miscuglio fuso.

Posso stabilire le seguenti equazioni:

$$\alpha + x + \beta + y + \delta + z + \gamma + v = a \qquad (1)$$
$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = b \qquad (2)$$
$$\alpha + x + \beta + y + \delta + z + \gamma + w = c \qquad (3)$$
$$\alpha + w_1 + \beta + y + \delta + z + \gamma + w_2 = d \qquad (4)$$
$$\frac{\alpha}{x} = m\,,\ \frac{\beta}{y} = n\,,\ \frac{\delta}{z} = q\,,\ \frac{\gamma}{v} = p\,,\ \frac{w}{v} = s\,,\ \frac{w_2}{w} = \frac{w_1}{x} = t \qquad (5)$$

Ma l' altra parte $\frac{\gamma}{w_2} = n$, ora $w_2 = wt = vst$, per cui è $\frac{\gamma}{vst} = n$, cioè $p = nst$

Analogamente è $\frac{\alpha}{w_1} = n$, ma $w_1 = tx$ per cui é $\frac{\alpha}{tx} = n$, cioè $m = nt$

Sottraendo la equazione (1) dalla (3) ottengo $w - v = c - a$, e in causa della formula $\frac{w}{v} = s$ è

$$v = \frac{c - a}{s - 1} \qquad (6)$$

non è più capace di reagire in modo completo. Del resto la complicazione che si introduce adoperando due crogiuoli è assai piccola, e ciò che si perde in semplicità è largamente compensato dalla rapidità maggiore con cui si può compiere l'analisi che in questo modo non richiede più di una giornata. Infatti le addizioni dei due idracidi si fanno contemporaneamente sulle due porzioni, anzichè successivamente sopra una sola, e potendo fondere il contenuto dei crogiuoli non si è obbligati alla operazione lunga del disseccamento nella stufa.

Digitized by Google

Sottraendo la equazione (3) dalla (4) ottengo $w_1 - x + w_2 - w = d - c$, e in forza delle due ultime equazioni (5), $x(t-1) + w(t-1) = d - c$, e quindi $x + vs = \frac{d-c}{t-1}$, cioé

$$x = \frac{d-c}{t-1} - s\frac{c-a}{s-1} \qquad (7)$$

Sostituendo nella equazione (2) ad α, β, γ, δ i loro valori dati dalle (5) ottengo $mx + ny + qz + pv = b$; ma d' altra parte la equazione (4) confrontata colla (2) e colle (5) mi dà $tx + y + z + stv = d - b$. Quest'ultima equazione moltiplicata per n e sottratta membro a membro dalla precedente, osservando che è $p = nst$, $m = nt$, dà $(n-q)z = dn - bn - b$ cioè

$$z = \frac{dn - b(n+1)}{n-q} \qquad (8)$$

Se ora nella equazione (1) a v, x, z sostituisco i loro valori dati dalle equazioni (6) (7) (8), e pongo $\alpha + \beta + \gamma + \delta = b$, risulta risolvendo rispetto ad y

$$y = a - b - \frac{d-c}{t-1} + s\frac{c-a}{s-1} - \frac{dn - b(n+1)}{n-q} - \frac{c-a}{s-1},$$

e riducendo

$$y = \frac{b(q+1)(t-1) + ct(n-q) - d(nt-q)}{(t-1)(n-q)}. \qquad (9)$$

In queste formule è

$$m = \frac{107,66}{35,37}, \qquad n = \frac{107,66}{79,76},$$

$$q = \frac{107,66}{126,54}, \qquad s = \frac{35,37}{25,98}, \qquad t = \frac{79,76}{35,37}.$$

Eseguendo i calcoli risulta finalmente.

$$Cy = v = (c-a)2,76679 \qquad (10)$$
$$I = z = d\ 2,70501 - d\ 4,70902 \qquad (11)$$
$$Br = y = b\ 3,70902 + c\ 1,79680 - d\ 3,50180 \qquad (12)$$
$$Cl = x = (d-c)\ 0,79680 - (c-a)\ 3,76679 \qquad (13)$$

Digitized by Google

Esempio di analisi. Da gr. 0,1614 di cloruro sodico, gr. 0,2567 di bromuro potassico, gr. 0,1539 di ioduro potassico, gr. 0,2374 di cianuro potassico risultarono gr. 0,0039 di argento metallico e gr. 1,4986, di sali d'argento (*a*) che divisi in due porzioni, l'una di gr. 0,8369, l'altra di gr. 0,6617. La prima, dopo il trattamento con acido cloridrico, raggiunse il peso di gr. 0,8555 che riferito alla quantità totale *a* del sale d'argento equivale a gr. 1,5319 (*c*). La seconda trattata con acido bromidrico arrivò al peso di gr. 0,8012 equivalente a gr. 1,8145 (*d*) riferiti alla quantità totale *a*. Finalmente la prima porzione già sottoposta all'azione dell'acido cloridrico venne riscaldata in una corrente di cloro e il suo peso diminuì sino a gr. 0,7552 equivalenti per la quantità totale *a* a gr. 1,3523 di cloruro d'argento, cioè a gr. 1,0179 di argento (*b*).

Sostituendo questi valori di *a*, *b*, *c*, *d* nelle formule (10) (11) (12) (13); facendo la correzione dovuta ai 39 decimilligrammi di argento metallico provenienti dalla combustione del filtro, e riferendo quindi tutto a cento parti del miscuglio primitivo ottenni i risultati seguenti:

Cy	11,39	11,48
I	14,21	14,48
Br	21,50	21,22
Cl	12,34	12,24

Torino. Laboratorio di chimica della R. Università. Luglio 1888.

L'ossidazione della pirocatechina nell'organismo;

di G. COLASANTI e R. MOSCATELLI.

Per controllare la sensibile quantità di pirocatechina che si rinviene nell'orina dei conigli affetti da rabbia sperimentale, (1) fondandoci sopra altrui esperienze, somministrammo ad alcuni animali (cavie, conigli, cani, gatti) date quantità di detto corpo, sicuri che esso, non ossidato nell'organismo, sarebbe stato rimesso

(1) Colasanti e Moscatelli. *L'orina nella rabbia sperimentale.* Comunicazione alla R. Accademia medica di Roma nella seduta del 27 febbraio 1887.

Digitized by Google

per i reni. Operando in tal modo, speranmo d' ottenere quella speciale e caratteristica orina sulla quale, per i primi, W. Epstein e J. Müller, (1) hanno richiamato l'attenzione.

Infatti, secondo il Baumann, (2) in seguito all'ingestione della pirocatechina, nell'orina aumenterebbero i solfonati e traccie di esso corpo, a mezzo dell'acidificazione del secreto, potrebbe essere riestratto con l'etere.

Più tardi, lo stesso Baumann, in unione coll'Heter, (3) ripetendo la ricerca, avrebbe trovato che, somministrando la pirocatechina per la via della bocca, questa, in grande quantità, attraversi l'organismo ed inalterata si rielimini coll'orina.

Da ultimo, De Jonge (4) ha cercato di calcolare la quantità esatta della pirocatechina necessaria a che essa fuoresca inalterata dall'organismo o ne scompaia ossidandosi. Mescolando al vitto dei conigli milligr. 1-3 di detto corpo, esso non ricompare nel secreto dei reni, ma vi si mostra, dandovi distinta reazione, se la dose fu di milligr. 4-5, manifestissima se di milligr. 10.

Da ciò, l'autore conclude che l'organismo dei conigli non lascia scomparire completamente milligr. 4 di pirocatechina e che le combinazioni aromatiche, quantunque di facile ossidazione, pur tuttavia in piccolissima quantità, possono schivare il processo stesso d'ossidazione.

Ora, stando così le cose, si apprende che un corpo facilmente ossidabile, come la pirocatechina, anche a dosi minime, nell'organismo dei conigli, sfuggirebbe a questo processo. Ma non avendo, nelle prime nostre ricerche, sulla metamorfosi regressiva nella rabbia sperimentale, potuto costatare un simile fatto, e dall' altra parte volendo vedere se esso si verificasse identico nei varii animali, e se la pirocatechina si comportasse egualmente, allorchè veniva immessa nel corpo per varie vie (ingestione, iniezione ipodermica), abbiamo intrapreso le seguenti ricerche.

(1) W. Epstein et J. Müller. *Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes*, Virchow's Archiv. Bd. LXII, p. 554.

(2) Baumann. *Ueber Solfosäure im Harn.* Bericht. d. d. chem. Gesellschaft. Bd. IX, p. 57. 1876.

(3) Baumann und Herter. *Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren und das Verhalten einiger aromatischer Substanzen im Thierkörper.* Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. I, p. 240.

(4) De Jonge. *Weitere Beiträge ueber das Verhalten des Phenols im Thierkörper. (Ausscheidung des Brenzcatechins).* Zeitschr. f. physiol, Chemie. Bd. III, p. 184.

Digitized by Google

Istruiti dagli esperimenti del Preusse (1) che nell' orina dei conigli scompare ogni traccia di pirocatechina, allorchè essi per un certo tempo vengono tenuti ad esclusiva dieta lattea. abbiamo sottoposto allo stesso vitto gli animali soggetto dei nostri esperimenti.

Esperimenti — Serie I.

Ricerca I. — 24, 3, 87. *Ore* 12 *m.* — Cavia del peso di kil. 0,493. Iniezione sottocutanea con la siringa del Pravaz di gr. 0,05 di pirocatechina della fabbrica di Teodoro Schuchardt di Goerlitz: l' animale sopporta bene l'operazione.

Nelle prime 24 ore emette 50 c. c. d' orina chiara, acida (2) che lasciata liberamente all' aria punto imbruna, anche se preventivamente è dibattuta con potassa caustica. Concentrata e preparata secondo il metodo d' Epstein e Müller, la reazione con il percloruro il ferro è negativa.

Ricerca II. — 25, 3, 87. — L'animale è tenuto in riposo, l'orina sempre acida, non s'imbruna all'aria.

Ricerca III. — 26, 3, 87. — Continua la solita alimentazione. Alle *ore* 12,30 *p.* iniezione ipodermica di pirocatechina gr. 0,05. Cinque minuti dopo l'operazione, l'animale è assalito da movimenti convulsivi frequentissimi.

Ore 12,50 *p.* le convulsioni incominciano gradatamente a diminuire ed all'ora 1,5 p. cessano del tutto.

Ricerca IV. — 27, 3, 87. — Orina acida, all' aria nessun imbrunimento.

Ricerca V. — 28, 3, 87. *Ore* 9,25 *a.* — Usando sempre della stessa cavia, tenuta a costante dieta lattea, dopo 22 ore abbiamo ripetuto un'iniezione di gr. 0,02 e dopo 24 un'altra di gr. 0,05 di pirocatechina.

Ricerca VI. — 29, 3, 87. — *Ore* 11 *a.* Si ripetono le medesime iniezioni. L'orina della ricerca III, IV, V, VI, raccolta successivamente e mescolata, misura 210 c.c. Ha un colore giallo sporco, reagisce acida. Preparata con il metodo d'Hoppe-Seyler (3) ogni reazione della pirocatechina è negativa.

Ricerca VII. — 30, 3, 87. *Ore* 10 *a.* — Si ripete l'iniezione ipodermica di gr. 0,1 di pirocatechina. Quasi subito dopo l' operazione l' animale è assalito da forti tremori e convulsioni che perdurarono per circa un'ora. Questo disturbo del midollo spinale crediamo possa paragonarsi a quello

(1) Preusse. *Ueber die Entstehung des Brenzcatechins im Thierkorper.* Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. II, p. 329.

(2) L'acidità è dovuta alla dieta lattea (Cl. Bernard).

(3) Hoppe-Seyler. Physiologisch. und Pathologisch. Chemischen Analyse, p. 197. Berlin, 1883.

Digitized by Google

che P. Bert, Jolyet (1) e Salkowski (2) hanno notato in rapporto all' azione del fenolo sull'organismo.

Nelle successive 24 ore si raccolgono 50 c. c. d'orina, chiara, acida. Lasciata all'aria s'imbruna, preparata, come indica De Jonge, (3) si ottiene una sensibile reazione di pirocatechina.

Esperimenti — Serie II.

Avanti di trascrivere dal nostro protocollo la 2ª serie degli esperimenti, dobbiamo far notare che i conigli poco si prestano per questo genere di ricerche. Essi non bevono spontaneamente il latte, che necessita introdurre nello stomaco a mezzo di una pompa gastrica; pochissimo poi tollerano questo nutrimento. Infatti, questi animali incominciano col risentire gravissimi disturbi intestinali, i loro escrementi si fanno bianco-cretacei, vischiosi, semi-liquidi ed infine completamente diarroici. Spessissimo vomitano, e da tutto ciò la nutrizione è profondamente turbata, come mostra il rapido e progressivo dimagramento e la morte frequente alla quale i più soggiacciono. In dette esperienze, noi abbiamo potuto constatare che dei conigli del peso di kil. 3-4, in pochi giorni di dieta lattea, perdevano rapidamente kil. 1-1,500 e perfino kil. 2.

Ricerca VIII.— Un coniglio leporino del peso di kil. 2,100, nutrito esclusivamente con latte è il soggetto delle seguenti ricerche.

Il dì 2, 4, 87. — *Ore* 8 *a.* — Iniettiamo sotto la pelle gr. 0,1 di pirocatechina. L'animale non manifesta punto disturbi del midollo spinale, nè altro sintomo d'avvelenamento. L'orina raccolta nelle ore successive all'iniezione è acida, giallo-grigiastra, non imbruna all'aria.

Ricerca IX. — 3, 4, 87. — Allo stesso coniglio, nell'intervallo di 24 ore (ore 9,20 a.), si ripete una seconda iniezione di gr. 0,2, ed alle ore 12 m. una terza di gr. 0,3 di pirocatechina. Nessun apprezzabile disturbo. Nelle successive 48 ore si raccolgono c.c. 145 d'orina acida, alquanto torbida, che non imbruna all' aria e che preparata con il metodo del Baumann (4) non presenta neppur traccie di pirocatechina. Sospendemmo

(1) P. Bert et Jolyet. *De l'action toxique de l' acide phènique.* Mémoires de la Soc. de Biologie, année 1870, p. 63.

(2) Salkowski. *Ueber die Wirkung und das chemische Verhalten des Phenols im thierischen Organismus.* Pflueger's Archiv. Bd. V, pag. 335.

(3) De Jonge L. c. p. 184.

(4) Baumann. *Ueber das Vorkommen von Brenzcatechin im Harn.* Pflueger's Archiv. Bd. XII, p. 63.

Digitized by Google

d'esperimentare sopra quest'animale, causa il suo deperimento, susseguito in breve tempo da morte.

Ricerca X. — 15, 4, 87. *Ore* 2 *p.* — Coniglio bigio. Peso kil. 2,500. Nutrizione lattea per otto giorni avanti di praticare la prima iniezione. Pirocatechina somministrata per via ipodermica gr. 0,01.

L'orina delle successive 24 ore esaminata con il metodo del De Jonge dà risultato negativo.

Ricerca XI. — 16, 4, 87. — Si ripete l'iniezione: pirocatechina gr. 0,05. L'orina raccolta dopo l'operazione non imbruna all'aria. Risultato negativo come nella ricerca X.

Ricerca XII. — 17, 4, 87. — Si ripete l'iniezione di gram. 0,1 di pirocatechina. Poche convulsioni che durano 20 minuti. Orina delle successive 24 ore, brunastra, saggiata con il metodo del De Jonge, si ottiene un risultato positivo, cioè a mezzo del sesquicloruro ferrico si ha la reazione manifesta che indica la presenza della pirocatechina.

Ricerca XIII. — 20, 4, 87. -- Il coniglio tenuto ad esclusiva dieta lattea, dimagra giornalmente, esso ha perduto kil. uno di peso.

Iniezione sottocutanea di pirocatechina gram. 0,15. Subita l'operazione, l'animale è assalito da violente convulsioni. Orina successiva, chiara, acida. Saggiata con il metodo del De Jonge, risultato negativo.

L'animale è fortemente abbattuto. Muore il di seguente all'operazione per gravi lesioni gastro-intestinali. L'orina contenuta nella vescica (cc. 5) acida, chiara, non imbruna all'aria (1).

Esperimenti — Serie III.

Colla scorta delle ricerche del Baumann, (2) che ha provato come nell'orina del cane scompaia ogni traccia di pirocatechina, allorchè esso è nutrito esclusivamente con carne, abbiamo sottoposto i nostri animali di ricerca a questo esclusivo nutrimento.

Ricerca XIV. — 1, 5, 87. *Ore* 11 *a.* — Ad un piccolo cane lupetto, del peso di kil. 4, tenuto per tre giorni ad abbondante dieta carnea, iniettiamo sotto la pelle gr. 0,05 di pirocatechina. Nessun disturbo apparente. L'orina delle successive 24 ore acida, poco colorata, non imbruna all'aria. Esaminata con il metodo del De Jonge non presenta traccia di pirocatechina.

Ricerca XV. – Ad un giorno d'intervallo si ripete l'iniezione di gr. 0,1 di pirocatechina.

Nessun disturbo apparente.

Orina delle 24 ore seguenti all' operazione c.c. 280, chiara, acida,

(1) Non riportiamo le ricerche fatte sopra altri conigli, perché essi in un tempo più o meno breve, causa la nutrizione lattea, perirono quasi tutti per lesioni gastro-intestinali.

(2) Baumann. Pflueger's Archiv., p. 67.

Digitized by Google

non imbruna all' aria, esaminata come consiglia il Baumann, risultato negativo.

Ricerca XVI. — 5, 5, 87. *Ore 2 p.* — Si ripete l'iniezione di gr. 0,2 di pirocatechina. Subito dopo l'operazione, forti tremori, l'animale a stento può reggersi sulle gambe. Un'ora dopo tutto e cessato ed il cane torna nelle condizioni normali. Orina delle seguenti 24 ore c.c. 230, neutra, leggermente torbida, non imbruna all'aria. Analizzata come sopra, risultato negativo.

Ricerca XVII. -- 7, 5, 87. — Alla stessa ora si ripete la medesima iniezione. Nessun disturbo apparente. Orina delle seguenti 24 ore c.c. 170, alcalina: esaminata con il metodo del De Jonge, non presenta traccia di pirocatechina.

Ricerca XVIII. — 9, 5, 87. *Ore 9 a.* — Dopo un giorno di riposo si pratica una iniezione di gr. 0,3 di pirocatechina. Forti convulsioni.

Orina delle 24 ore c.c. 300, neutra, brunastra, esaminata con il metodo De Jonge si ha un risultato positivo. Il percloruro di ferro dà una manifestissima reazione che indica la presenza della pirocatechina.

Esperimenti — Serie IV.

Ricerca XIX, XX. — 19, 5, 87. *Ore 9 a.* — Soggetto della quarta serie delle nostre ricerche è un piccolo carnivoro, un giovane gatto del peso di kil. 1. Dopoché per tre giorni fu sottoposto ad esclusivo pasto di carne, a mezzo della siringa di Pravaz gli iniettiamo sotto la cute gr. 0,05 di pirocatechina. Nelle prime 24 ore dopo l'operazione emette c.c. 40 d'orina acida, torbida, brunastra.

Il 21, 5, 87 si ripete la medesima iniezione e si raccolgono c.c. 28 di secreto renale come il giorno precedente. Mescolata l'orina delle due esperienze ed esaminata con il metodo De Jonge non mostra la presenza della pirocatechina.

Ricerca XXI. — 23, 5, 87. — Iniezione di gr. 0,1 di pirocatechina.

Forti convulsioni per la durata di due ore.

Orina del giorno susseguente (c.c. 55) neutra, brunastra. All' aria l'imbrunimento aumenta ed acquista il colore della birra bruna di Baviera. Analizzata con il metodo del De Jonge si ottiene un risultato positivo, acquistando l'estratto etereo un colore verde con il percloruro di ferro, e violetto con l'aggiunta del carbonato d'ammonio.

Digitized by Google

Quadro riassuntivo delle ricerche

Num. d'ordine della ricerca	Soggetto della ricerca	Dose della pirocatechina iniettata	Risultato della ricerca	*Osservazioni*
1	Cavia	Gr. 0,05	Negativo	—
2	»	—	—	—
3	»	» 0,05	Negativo	Convulsioni
4	»	--	—	—
5	»	» 0,02 » 0,05	Negativo	Ore 9,25 a. » 12 m.
6	»	» 0,02 » 0,05	»	» 10 a. » 12 m.
7		» 0,15	Positivo	Convulsioni
8	Coniglio	» 0,1	Negativo	
9	»	» 0,2 » 0,2	Negativo	Ore 9,10 a. » 12 m. Deperimento sensibile
10	»	» 0,01	»	
11	»	» 0,05	»	
12	»	» 0,01	Positivo	Convulsioni
13	»	» 0,15	Negativo	Deperimento sensibile
14	Cane	» 0,05	»	
15	»	» 0,1	»	
16	»	» 0,2	»	Convulsioni
17	»	» 0,2	»	
18	»	» 0,3	Positivo	Convulsioni
19	Gatto	» 0,05	Negativo	
20	»	» 0,05	»	
21	»	» 0,1	Positivo	Convulsioni

Digitized by Google

Ad assicurarci della giustezza delle nostre ricerche, abbiamo voluto saggiare la sensibilità della reazione della pirocatechina con il percloruro di ferro. (1) Abbiamo potuto determinare che gr. 0,0001 di pirocatechina, disciolta in 1. c.c. d' acqua distillata con l'aggiunta di qualche gocciola della soluzione di percloruro ferrico, dà un marcatissimo inverdimento. E che gr. 0,00001 dello stesso corpo, disciolto nella stessa quantità d' acqua, dà una reazione debolissima, ma pur sempre riconoscibile.

Dalle descritte ricerche risulterebbe che la pirocatechina, come il fenolo, in certe dosi, agisce sul midollo spinale, come rilevasi dalle convulsioni che insorgono subito dopo l'iniezioni ipodermiche di esso corpo:

che i conigli sono poco adatti per questi esperimenti, inquantochè, senza gravi disturbi, non tollerano la nutrizione lattea:

che la pirocatechina sfugge al processo d'ossidazione, solo allorchè è in dosi capaci di destrare i sintomi di un veneficio:

che le cavie la tollerano fino a gr. 0,15, i conigli a gr. 0,01, i cani a gr. 0,3 ed i gatti a gr. 0,1:

che, senza infirmare le ricerche degli autori che ci hanno preceduto, dobbiamo ritenere che la pirocatechina, per rapporto all'ossidazione, si comporta differentemente, a seconda che essa è iniettata sotto la pelle od introdotta nello stomaco.

Il portamento differente del ricordato corpo trova analogia con la taurina la quale, per l'esperienze del Salkowski, (2) si sa che variamente agisce a seconda del modo come viene somministrata. Infatti, nei conigli, la taurina iniettata sotto la pelle attraversa inalterata l'organismo ed *in toto* viene riemessa per i reni. All'opposto se è introdotta per lo stomaco, una frazione passa immodificata nell'orina, mentre la massa principale, ossidandosi, si rielimina sotto forma di acido solforico.

---

(1) Acqua 10, sesquicloruro ferrico della Ph. G. 1.

(2) Salkowski. *Ueber die Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs und das Verhalten des Taurins im Thierkörper.* Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. V, p. 637-39, 1872.

Digitized by Google

Contributo allo studio dell'acido lattico nel timo e nella tiroide;

di R. MOSCATELLI

L'acido lattico fu trovato dal von Gorup-Besanez (1) nel timo e nella tiroide, ma siccome finora non abbiamo esatte cognizioni che ci facciano conoscere quale dei tre acidi lattici dell'organismo esista in questi organi, così ho creduto utile di fare all'uopo delle ricerche.

Per isolare l'acido lattico, con piccole modificazioni, ho adoperato il metodo dell'Hoppe-Seyler, (2) metodo che qui brevemente descrivo. Sminuzzati gli organi, più volte alla temperatura d'ebollizione, vennero estratti con una soluzione di H_2SO_4 al 0,2 % circa, e quindi premuti. Nei varî sperimenti ebbi a notare, che estraendo a caldo con una leggiera soluzione di H_2SO_4, si ha un prodotto maggiore d'acido lattico di quello che se ne ottiene estraendolo a freddo con H_2O. Per separare il grasso e le sostanze albuminose, lasciai raffreddare e filtrai.

Il filtrato venne mescolato con BaO, fino a che si ottenne un precipitato, e la barite a sua volta fa precipitata con una corrente di CO_2; il tutto poscia concentrai, a bagno maria, fino a consistenza sciropposa, con l'avvertenza di non superare la temperatura di + 70°, onde evitare un imbrunimento. Al liquido sciropposo raffreddato, poco a poco, aggiunsi dell'alcool assoluto in quantità dieci volte il volume del liquido sciropposo stesso. Agitai e lasciai il tutto in riposo per un'ora, poi filtrai l'alcool e disciolsi il sedimento biancastro in una piccola quantità di H_2O che di nuovo trattai nella identica maniera.

La soluzione alcoolica filtrata, l'alcool distillato, il resto venne fatto digerire a bagno maria con lento fuoco, affinchè l' alcool residuale evaporasse completamente. Di nuovo feci raffreddare e me-

(1) E. v. Gorup-Besanez, *Ueber die chemischen Bestandtheile einiger Druesensaeffte.* Annal. d. Chemie. u. Pharmacie, vol. XCVIII, pag. 1.

(2) Hoppe-Seyler, Handbuch de physiolog. u. pathol. chem. Analysen. V. Edizione, p. 109.

Digitized by Google

scolai l'estratto con una soluzione di un volume di H_2SO_4 e due volumi di H_2O. Questa soluzione venne versata in un cilindro a tappo smerigliato ed agitata con molto etere, più volte rinnovato.

L'estratto etereo fu mescolato e spesso agitato con $ZnCO_3$, di fresco preparato. Dopo 24 ore, a bagno maria, distillai l'etere ed al residuo della distillazione aggiunsi ancora del $ZnCO_3$; quindi agitai il tutto con H_2O che feci poi bollire per circa un'ora. Filtrai a caldo, lavai il sedimento con acqua distillata calda e nella soluzione acquosa feci passare una forte corrente di H_2S, e di nuovo, sempre a caldo, filtrai e trattai il filtrato con H_2S finchè diede precipitato. Il filtrato chiaro, a bagno maria, lo concentrai fino a consistenza sciropposa, lo feci raffreddare e poi sciogliere nell'etere. Aggiunsi $ZnCO_3$, evaporai l'etere ed il residuo, feci bollire con H_2O; finalmente filtrai e posi il filtro in un essiccatore con H_2SO_4.

A, Da chilog. 2,500 di timi di vitello ho estratto un acido il di cui sale di Zn cristallizzava in prismi microscopici regolari di varia grandezza, simili ai cristalli di paralattato di zinco descritti da Wislicenus. (1) Questi cristalli erano quasi insolubili nell' alcool assoluto e solubili in 17,5 parti di H_2O a + 15°. Posti ad essiccare nella stufa) da + 110° a 120° C. (grammi 0,24 di sostanza perdettero grammi 0,03 di H_2O, che corrisponde ad un contenuto d'acqua di 12,5 per 100. Il paralattato di Zn contiene 12,9 per 100 d'acqua di cristallizzazione (2).

B. Il lattato trovato nella tiroide (chilog. 3,00) era solubile in 17,5 parti di H_2O. Grammi 0,423 di sostanza nell' essiccarsi perdettero grammi 0,054 di H_2O. Questa perdita corrisponde ad un contenuto di H_2O = 12,765 per 100.

Finalmente il paralattato di Zn venne mescolato con alquanto solfo in polvere e calcinato in un piccolo crogiuolo di porcellana nel quale feci passare una corrente di H, inquantochè alla presenza dell'aria (3) si sviluppa H_2S ed il solfuro restante contiene ZnO.

(1) Wislicenus *Ueber die optisch-active Milchsaeure des Fleischfluessigkeit, die Paramilchsaeure.* Annal. d. Chem. u. Pharmacie, 1873, vol. CLXVII, p. 309.

(2) Hoppe-Seyler, l. c. p. 105.

(3) Fresenius, *Traitè d'analyse chimique quantitative*, traduit par C. Fortomme. Paris, 1875, p. 137.

Digitized by Google

Lasciai raffreddare e pesai. Grammi 0,663 di sostanza diedero grammi 0,165 di Zn = 24,884 di Zn per 100.

Tanto l'acqua di cristallizzazione che il peso dello Zn fanno ammettere, che l'acido contenuto nel timo e nella tiroidea sia il paralattico.

Queste ricerche acquistano sempre maggior valore fisiologico, inquantochè anche Hirschler (1) ha recentemente trovato che l'acido lattico che contengono le glandole linfatiche, le quali con il timo e la tiroide hanno rapporti anatomo-fisiologici come la milza, è l'acido paralattico.

Ricerche di Chimica Vulcanologica sulle rocce dei Vulcani Vulsinii;

di L. RICCIARDI.

Le rocce dei vulcani Vulsinii sono state recentemente studiate dal Prof. Carlo Klein dell'Università di Berlino e geologicamente dal Signor Antonio Verri. Chi vuol prendere cognizione dei pregevoli lavori suindicati può consultare gli atti della Reale Accademia delle Scienze di Berlino (2) ed il Bollettino della Società Geologica Italiana (3).

Io che continuo, come più volte ho dichiarato, a studiare dal punto di vista chimico i prodotti dei vulcani italiani, perchè credo sia un lavoro utile sotto il duplice punto di vista vulcanologico e geologico e per l'applicazione all'agricoltura, ho analizzato pure le rocce dei vulcani estinti del Vulsinio.

Nel pubblicare i risultati delle mie ricerche conservo la classificazione delle rocce fatta dal Prof. Klein e nel contempo per non pubblicare i risultati isolati delle analisi delle rocce del Vul-

(1) Hirschler, *Zur Kenntniss der Milchsäure in thierischen Organismus*. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XI, p. 41, 1887.

(2) Petrographische Untersuchung einer Suite von Gesteinen aus der Ungebung der Bolsener Seés. Februar 1888.

(3) Vol. VII. 1888. fascicolo 1°. pag. 49.

Digitized by Google

sinio, riassumo le osservazioni macroscopiche e microscopiche del Prof. Klein.

Ecco intanto la classificazione delle rocce del Vulsinio

1. Rocce Trachitiche
- *a*) trachiti con olivina:
- *b*) trachiti andesitiche con olivina;
- *c*) trachite di Bolsena;
- *d*) trachite del Monte San Magno;
- *e*) tufo trachitico di Valle Vidona.

2. Rocce Leucitiche
- *a*) rocce leucitiche di abito basaltico
  - 1° Tefrite leucitico con 52 % di SiO^2
  - 2° Tefrite leucitica con 48-49 % di SiO^2
- *b*) rocce leucitiche di abito doleritico;
- *c*) rocce leucitiche di abito tefritico;
- *d*) andesite ausitica con Leucite accessoria. (Leucitofiro).

3. Andesite Augitica con olivina accessoria.

Rocce trachitiche. a) Trachiti con olivina.

I tipi di queste rocce si trovano a Torre Alfina (verso Acquaprendente) e San Lorenzo.

Esame macroscopico. Pasta fondamentale rosso-brunastra con feldspato vitreo in listarelle e tavole. Augite e Biotite di color bruno; prodotti di decomposizione bianco-giallastri.

Esame microscopico. Struttura porfirica: tra gl'interclusi predomina il Sanidino; subordinati: Augite, Biotite, Olivina, Plagioclasio, Magnetite.

Proprietà fisico-chimiche. Ridotte le rocce in polvere prendono un colore rossastro che, per calcinazione, la tinta diventa più oscura. Gli acidi minerali a caldo decompongono parzialmente le polveri delle due rocce sviluppandosi da quella proveniente dalla roccia San Lorenzo una piccola quantità di acido solfidrico.

Digitized by Google

Densità a + 12° C

	Torre Alfina	San Lorenzo
	2,481	2,416
	Composizione centesimale	
SiO_2	63,22	63,26
Ph_2O_5	1,07	0,51
Al_2O_3	16,26	16,05
Fe_2O_3	1,41	1,04
FeO	3,84	6,13
MnO	tracce	0,14
CaO	4,75	5,50
MgO	1,25	1,29
K_2O	4,18	3,18
Na_2O	2,42	1,62
Perdita al fuoco	1,87	1,57
	100,27	100,29

b) Trachiti Andesitiche con Olivina. Vi si connettono i giacimenti trachitici di Sassara e Monte Alfina situati ad est di S. Lorenzo.

Esame macroscopico. Rocce grigio-brune, o rosse-brune, con molte lacune per entro una massa fondamentale analoga a quella prima descritta. Interclusi di Feldspato, Mica bruna ed Augite.

Esame microscopico. Tra gl'interclusi predominano i Plagioclasii poi Sanidino; subordinati: Augite, Olivina, Biotite, Magnetite, Apatite.

Proprietà fisico-chimiche. Ridotte in polvere la prima da una massa di color grigio-chiaro la seconda è di color giallastro, calcinate prendono una tinta rossastra.

Gli acidi minerali, a caldo, decompongono la polvere di queste rocce parzialmente, mentre l'acido cloridrico mette in libertà una piccola quantità di acido solfidrico.

Digitized by Google

Densità a + 10° C

	Sassara	Monte Alfina
	2,470	2520
	Composizione	*Centesimale*
SiO_2	56,76	56,32
Ph_2O_5	0,47	0,34
Al_2O_3	16,79	18,17
Fe_2O_3	2,07	2,23
FeO	6,95	6,47
CaO	6,01	5,33
MgO	1,63	2,84
K_2O	4,67	4,18
Na_2O	2,43	1,80
Perdita al fuoco	2,44	2,15
	100,22	99,85

Confrontando queste analisi con le precedenti si nota una diminuzione di SiO_2, ed aumento di Al_2O_3, CaO, Na_2O. Ciò può significare una diminuzione di feldspato acido, ed un aumento di feldspato basico; come pure l'aumento di FeO, appresso all'aumento di CaO, e diminuzione di SiO_2, fanno conchiudere ad un aumento di Olivina. Si osserva infatti che l'Olivina è aumentata di quantità: un aumento ancor maggiore si nota nel feldspato triclino, che come intercluso è altrettanto frequente che il Sanidino.

c) *Trachite di Bolsena*

Esame macroscopico. Roccia a grana fina, grigio-chiara nella pasta fondamentale con interclusi di feldspato, Augite e Mica.

Esame microscopico. Come interclusi si hanno: Sanidino, Plagioclasio, Augite, Biotite, Magnetite e Apatite.

Proprietà fisico-chimiche. Polverizzata è di color bianco-sporco che, dopo la calcinazione, diventa rossastra. La polvere fonde facilmente al dardo ferruminatorio in un vetro grigio. Porzione di polvere trattata a caldo con gli acidi minerali viene parzialmente

Digitized by Google

decomposta; con HCl a caldo si ha sviluppo di piccola quantità di acido solfidrico.

Densità a + 10° C. = 2,451

Composizione centesimale

SiO_2	57,97
Ph_2O_5	0,42
Al_2O_3	17,65
Fe_2O_3	0,63
FeO	7,50
MnO	0,09
CaO	5,53
MgO	1,71
K_2O	5,31
Na_2O	1,50
Perdita al fuoco	1,82
	100,13

d) Trachite del Monte S. Magno (versante di Latera). È una roccia bruna o grigiastra, cristallina con lucentezza grassa con grossi interclusi di feldspato ed Augite. All' apparenza ricorda la Fonolite.

Esame microscopico. Predominano i seguenti interclusi: Sanidino, Plagioclasio, Augite, Biotite e Magnetite.

Proprietà fisico-chimiche. Ridotta in polvere è di color grigio-chiaro e per la calcinazione subisce una leggiera alterazione nella tinta. Gli acidi minerali a caldo l'attaccano facilmente e incompletamente, con acido cloridrico, a caldo, si sviluppa piccola quantità di acido solfidrico.

Digitized by Google

Densità a + 10° C = 2,543

Composizione centesimale

SiO_2	60,03
Ph_2O_5	0,42
Al_2O_3	17,05
Fe_2O_3	1,83
FeO	4,15
MnO	0,09
CaO	6,58
MgO	1,12
K_2O	5,12
Na_2O	2,31
Perdita al fuoco	1,42
	100,12

e) Tufo trachitico di Valle Vidone. Questo giacimento sta a sud del Lago di Bolsena, assai più lontano dal lago che non la Trachite anzidetta da Torre Alfina.

Esame macroscopico. Colore grigio-brunastro, con apparenza stratificata, contiene frantumi di Feldspato.

Esame microscopico. Pasta fondamentale consparsa di prodotti di alterazione con cristalli frantumati di Vanidino, Mica, Augite come si osserva nelle trachiti: da ciò deve arguirsi che questo tufo siasi formato a spese di materiali trachitici.

Proprietà fisico-chimiche. La roccia polverizzata è di color grigio, che per la calcinazione acquista una tinta rosea. La polvere è parzialmente decomposta a caldo dagli acidi minerali, con acido cloridrico si ha sviluppo di H_2S.

Al dardo ferruminatorio fonde in un vetro bianco-sporco.

Digitized by Google

Densità a + 14° C = 2,284

Composizione centesimale

SiO_2	59,36
Al_2O_3	27,27
FeO	3,16
MnO	0,14
CaO	3,99
K_2O	1,65
Na_2O	1,11
Perdita al fuoco	3,38
	100,06

Rocce leucitiche

Nel gruppo di Bolsena s'incontrano Tefriti leucitiche, Basaniti leucitiche e Leucitofiri. Le Tefriti leucitiche hanno aspetto basaltico e si avvicinano alle Leucititi: si ha poi presso Proceno una Tefrite leucitica tipica com'è sviluppata a Rocca Monfina: però per il contenuto in Sanidino si avvicina alle Fonoliti. Le Basaniti leucitiche nell'aspetto esterno differiscono dalle Tefriti; constano di una massa grigia porosa che ricorda le Doleriti. La composizione chimica e il contenuto in Olivina le fanno distinguere dalle Tefriti.

Tenuto conto della composizione mineralogica e dei risultati microscopici, astrazione fatta dell'Olivina, non si avrebbe differenza alcuna tra le Tefriti e le Basaniti. Il Leucitofiro fu trovato in masso erratico a Gradoli a nord-ovest del Lago.

a) *Rocce leucitiche di giacimenti finitimi al Lago e con aspetto basaltico.*

1° Tefriti leucitiche

Vi appartengono i giacimenti di S. Trinità presso Orvieto nord-est; di Monte Bisenzio a sud-ovest; di Mezzano ad ovest; Toscanella (sulla sinistra della Marta) al sud del Lago.

Digitized by Google

Composizione centesimale

	S. Trinità presso Orvieto	M. Bisenzio	Mezzano	Toscanella
SiO_2	48,28	52,16	52,35	51,24
Ph_2O_5	1,71	1,15	0,85	0,58
Al_2O_3	16,51	15,03	15,08	15,26
Fe_2O_3	3,07	3,17	tracce	3,70
FeO	7,62	8,42	8,38	8,48
MnO	0,16	0,24	tracce	0,12
CaO	12,50	10,07	11,12	7,63
MgO	4,03	4,69	5,41	4,04
K_2O	1,84	2,47	4,12	2,85
Na_2O	0,86	2,38	1,28	1,08
Perdita al fuoco	3,51	0,72	1,84	5,29
	100,09	100,50	100,43	100,29
Peso specifico	2,769	2,749	2,735	—

Tra queste rocce la più integra è quella di Monte Bisenzio, un poco più alterata è quella di S. Trinità presso Orvieto, assai più quelle di Mezzano e Toscanella. La pasta fondamentale di queste rocce consta di listerelle di feldspato triclino, Augite e Leuciti, con interclusi di Augite, raramente di Leucite. Notasi inoltre:

S. Trinità di Orvieto. Si ha una roccia grigia, bruna-oscura, a grana fina con prodotti di alterazione bruni in varie forme.

Nella pasta fondamentale domina il feldspato triclino. Magnetite in aggregati ramificati. Augite con interclusi di grosse dimensioni; la roccia contiene alquanta Hauyna.

Monte Bisenzio. Grigia ed a grana fina. Nella pasta fondamentale contiene molto feldspato: scarseggia la Leucite.

L'Augite si mostra come intercluso in forma di clepsidra e con struttura zonata.

Mezzano (Masso erratico). Grigio-verdastro alterata. La Leucite è in parte caolinizzata, quindi difficilmente determinabile al microscopio. Allorchè è in grossi interclusi apparisce ben conservata. L'Augite apparisce con intercluso in cristalli completamente terminati: nella pasta fondamentale appresso al Feldspato si nota Magnetite.

Toscanella (Sulla sinistra della Marta). Alterata specialmente nelle Leuciti.

Digitized by Google

2° *Tefriti leucitiche che passano alle Leucititi*

A questa si riferiscono i giacimenti: Vetta del monte San Magno ad ovest, Canonica (presso Orvicto) a nord-est ; Sassi lanciati di Bolsena a Nord-est; Montefiascone e Montefiascone Tunnel sud-est; Monte Iugo al sud-est e Fosso Pantacciano al sud del Lago di Bolsena.

Composizione chimica

	S. Magno	Canonica	Sassi lanciati di Bolsena	
SiO_2	50,19	52,71	48,75	49,03
Ph_2O_5	1,39	1,47	0,31	0,27
Al_2O_3	16,86	14,41	16,03	16,07
Fe_2O_3	2,12	2,22	1,83	1,76
FeO	7,32	8,03	10,12	10,05
MnO	0,21	0,12	0,42	0,44
CaO	11,40	11,06	11,72	12,04
MgO	3,66	5,11	4,02	3,94
K_2O	3,78	2,55	2,94	3,06
Na_2O	2,11	1,34	1,89	1,73
SO_3	—	—	0,62	0,57
Perdita al fuoco	1,17	1,01	1,39	1,38
	100,21	100,03	100,04	100,34
Peso specifico	2,708	2,816		

	Montefiascone	Montefiscone Tunnel	Monte Iugo	Fosso Pantacciano
SiO_2	49,18	48,84	48,30	48,51
Ph_2O_5	0,41	0,22	0,47	0,95
Al_2O_3	16,07	15,45	15,07	14,56
Fe_2O_3	1,17	2,78	1,53	3,21
FeO	8,94	9,62	9,18	8,19
MnO	0,42	0,34	0,29	0,16
CaO	13,26	13,29	13,95	10,69
MgO	5,43	5,37	7,48	4,12
K_2O	2,07	1,83	1,73	4,24
Na_2O	1,25	1,24	0,94	2,15
SO_3	0,48	0,56	—	—
Perdita al fuoco	1,62	0,72	1,78	2,80
	100,30	100,26	100,72	99,58

Digitized by Google

Questi giacimenti ad eccezione di quello del Fosso Pantacciano mostrano contenere minor quantità di Feldspati triclini in confronto di quelli della categoria precedente. Anche al microscopio scorgesi una pasta fondamentale di Augite, Magnetite e Plagioclasio e piccole Leuciti, la quale circonda le grosse Leuciti. Tra gl'interclusi domina l'Augite: più raramente (Montefiascone) anche la Leucite vi si trova in ugual proporzione; talora (San Magno) quest'ultima predomina. I singoli giacimenti hanno poi i caratteri seguenti:

Vetta San Magno. Roccia grigio-nerastra a grana fina; frequente la Leucite, intorno a cui gli altri componenti formano un reticolato. Le leuciti contengono granuli vetrosi di Magnetite.

Canonica. Roccia grigio-nerastra ed a grana fina. Predomina l'Augite come intercluso, più scarsa la Leucite; contiene Nefelina.

Sassi lanciati di Bolsena. Roccia grigio-nerastra. Interclusi di Leucite e di Augite. Le Leuciti posseggono una corona granulare periferica ed inclusioni vetrose: hanno energica influenza sulla luce polarizzata. L' Augite presentasi in interclusi ben terminati, talvolta corrosi; hanno anche forme a clepsidra. I cristalli di Augite hanno agli orli granuli di Magnetite e vetrosi. S'associa anche Hauyna.

Montefiascone. Roccia a grossa grana grigio-nerastra con interclusi di Augite e Leucite. Nella pasta fondamentale predomina l'Augite, viene appresso la Leucite, scarseggia invece il Plagioclasio: la Magnetite è rappresentata da granuli.

Montefiascone (Tunnel ferroviario) Roccia grigio-nerastra a grana fina. Interclusi di Augite e Leucite: la prima mostra tracce di fusione ed agli orli ha interclusioni vetrose.

Struttura zonata e forma a clepsidra. La Leucite ha granulazioni a corona ed ha assai influenza sulla luce polarizzata. I minerali della pasta fondamentale non mostrano caratteri particolari: notasi un po' di Hauyna decomposta.

Monte Iugo. Roccia grigio-nerastra con interclusi di Augite verde-scura. Leucite ed Augite prevalgono sugli altri componenti.

Fosso Pantacciano. Roccia grigio-bruna di uniforme apparenza, contiene interclusi di Augite a forma di clepsidra.

Nella pasta fondamentale appresso l'Augite si ha Feldspato triclino che prevale sulla Leucite.

Digitized by Google

b) *Rocce leucitiche di abito doleritico nei dintorni del Lago*

Sono queste caratterizzate dal maggiore o minore contenuto in Olivina, la cui quantità sta in ragione inversa del Plagioclasio. All'apparenza queste rocce diversificano da quelle con abito doleritico, e prive di Olivina. Chimicamente si distinguono dalle Tefriti per contenere minor quantità di SiO_2, e più CaO, MgO.

Al microscopio invece non si nota differenza alcuna: l'Olivina non influisce sulla struttura. A questo tipo si riferisce il giacimento di Valentano sud-ovest del lago; Fosso Pantacciano (masso erratico) al sud; Toscanella (Madonna dell'Olivo) al sud e due giacimenti di Montefiascone, distinti con Montefiascone 1° (masso erratico) e Monlefiascone 2° sud-est del lago di Bolsena. Riguardo alla disposizione geografica di queste rocce si osserva che le Tefriti leucitiche con Olivina trovansi al sud del lago di Bolsena. Siccome le rocce di questo tipo non contenenti Olivina sono sparse a nord-est ed ovest, così ci servirà questo fatto come criterio di distinzione delle rocce in Tefriti e Basaniti: la distinzione definitiva però deve poggiarsi sulla ricerca dell'andamento delle singole correnti di lava.

Composizione centesimale

	Valentano	Fosso Pantacciano	Toscanella	Montefiascone 1°	Montefiascone 2°
SiO_2	48,09	51,94	49,03	47,61	49,23
Ph_2O_5	0,41	0,62	0,86	0,61	0,17
Al_2O_3	13,60	14,78	15,18	17,38	15,04
Fe_2O_3	2,52	2,94	2,07	2,03	1,39
FeO	9,36	9,13	6,32	7,24	9,03
MnO	0,10	0,17	0,19	0,21	0,37
CaO	13,05	8,51	12,58	15,61	13,58
MgO	6,75	2,63	6,05	6,21	8,52
K_2O	3,07	2,33	4,07	1,81	1,54
Na_2O	1,41	2,08	1,49	0,86	1,97
Perdita al fuoco	1,62	2,12	2,09	0,64	0,93
	99,98	100,25	99,93	100,21	100,37
Peso specifico	2,762		2,743	2,731	

Digitized by Google

La struttura di queste rocce è porfirica e contiene interclusi rappresentati da Augite, Olivina e Leucite. Scarseggia il Feldspato. Nella pasta fondamentale, specialmente nel giacimento tipico di Montefiascone, aumenta l'Augite in rapporto agli altri componenti.

I rimanenti giacimenti hanno le seguenti caratteristiche:

Valentano. Roccia griggia a grana media con vacui in cui stanno piccoli cristalli di Nefelina. Domina l' Augite come intercluso assai sviluppato; a struttura zonata in cui la parte centrale ha un'estenzione obliqua maggiore che le parti periferiche. Verso gli orli i cristalli appaiono alterati ed imbruniti: Magnetite ramificata ed Hauyna.

Fosso Pantacciano (masso erratico). Simile al precedente: nelle fenditure di questa roccia vedesi pure Nefelina. Come interclusi notansi Leucite, Augite, Olivina. I primi due minerali, specialmente la Leucite, si vedono anche ad occhio nudo. La Leucite mostra, nella porzione centrale, sostanza vetrosa e pori a gas e mostra la geminazione solita: vi si trova in grande quantità della potassa indicata dall'analisi. Augite ed Olivina mostrano i caratteri altrove indicati: nella pasta fondamentale, mostransi poco Plagioclasio, Augite, Leucite, Magnetite, Apatite, Biotite.

Toscanella (*Madonna dell'Oliva*) Roccia grigia a grana media con vacui ove si trova Nefelina. Come intercluso è rara l' Augite. Anche al microscopio l'Augite non è frequente come intercluso; per lo più contiene interclusioni vetrose ordinate in serie, i relativi cristalli appariscono corrosi: hanno uniforme sviluppo le Augiti e le Leuciti e scarseggia il Feldspato plagioclasio. Notasi anche Olivina, Hauyna e Nefelina.

Motefiascone 1° (masso erratico). Roccia grigio-chiara a grana media con vacui e cristalli interclusi di Olivina ed Augite. La prima, se integra, è verde chiara, se alterata è brunastra. L'augite è verde-oscura. La pasta fondamentale è cristallina e consta di Augite, poca Leucite, Plagioclasio, Biotite e Magnetite: in essa stanno disseminati grossi cristalli di Olivina, e più piccoli di Augite.

Montefiascone 2°. Nella pasta fondamentale analoga a quella dei giacimenti precedenti si notano grossi interclusi di Augite ed Olivina; e riguardo agli interclusi, questa roccia pare più ricca in Augite della precedente e più povera in Olivina. Nella pasta fondamentale l'Augite ha diminuito in quantità, mentre si trova più Plagioclasio che nel giacimento precedente.

Digitized by Google

c) *Rocce leucitiche di abito tefritico.*

Vi appartiene la rocca di Proceno a nord-ovest del Lago, a qualche distanza da questo. Ha aspetto diverso dalla precedente, mostrando analogia colla Tefrite leucitica di Rocca-Monfina. Per il contenuto in Sanidino la roccia di Proceno non è a considerarsi come una Tefrite tipica. Nella pasta fondamentale, grigia ed a grana fina, si vedono vacui grandi e piccoli; interclusi di Leucite della grossezza fino a cm. 1,5 ed anche più piccoli; si trovano anche Augite e Sanidino.

Al microscopio si notano come interclusi: Sanidino, Plagioclasio, Leucite, Augite, Biotite, Magnetite, Hauyna, Nefelina ed Apatite.

La composizione chimica della roccia è la seguente.

SiO_2	59,69
Ph_2O_5	tracce
SO_3	0,74
Cl	tracce
Al_3O_2	16,22
Fe_2O_3	1,93
FeO	8,17
MnO	0,44
CaO	4,80
MgO	2,72
K_2O	3,09
Na_2O	1,03
Pedita al fuoco	1,54
	100,27

d) *Roccia leucitica di Montalto.*

Questo giacimento situato presso al mare ed assai lontano dagli altri sopraricordati e dal Lago, è descritto separatamente.

Digitized by Google

Composizione centesimale delle diverse rocce

	Montalto 1	Montalto 2	Montalto 3	Montalto 4
SiO_2	55,11	55,08	56,07	56,32
Ph_2O_5	0,75	1,02	0,92	0,93
Al_2O_3	16,07	17,52	16,31	17,07
Fe_2O_3	3,04	2,11	1,64	3,11
FeO	8,46	6,17	8,39	6,03
MnO	—	0,10	0,14	0,13
CaO	6,46	6,19	5,94	6,53
MgO	3,10	2,41	3,02	2,05
K_2O	5,07	4,32	5,27	4,03
Na_2O	1,58	1,37	1.22	2,24
Perdita al fuoco	0,89	4,03	1,17	2,04
	100,53	100,32	100,09	100,48
Peso specifico	2,546	2,492	2,552	2,492

Considerando queste analisi tra loro notasi una discreta concordanza, salvo nelle quantità che si riferiscono alla perdita al fuoco, lo che potrebbe derivare da Calcite di formazione secondaria disugualmente ripartita nella roccia. Le prime tre rocce, che sono assai analoghe riguardo agli elementi mineralogici di cui constano, sono a grana fina, nere come le rocce basaltiche, hanno vacui ove talora si contiene Calcite, oppure sono vuoti, e le loro pareti sono ricoperte da una crosta giallo-bruna. La roccia N. 4 non ha vacui. Al microscopio le rocce N. 1,3, assomigliano alle Andesiti augitiche: infatti nella pasta fondamentale stanno tra loro intrecciate listerelle di Feldspato triclino, cristalli di Augite e Magnetite. Questi elementi sono quasi tenuti insieme da particelle vetrose; tra queste alcune a contorno regolari, talora ottagonali, le quali attentamente esaminate risultano di Leucite, che mostrano poca influenza alla luce polarizzata, come si verifica in alcune rocce di Kaisersthul e del Tifel. Con ciò si spiega la quantità della potassa indicata dall'analisi. Questa Leucite che poi non si riscontra come intercluso, si deve essere formata in un periodo assai inoltrato durante il consolidamento della roccia. Come interclusi sono a notarsi: Augite, Olivina, Plagioclasio, Biotite, Magnetite, Apatite, e Calcite di origine secondaria.

In complesso questa roccia sarebbe da ritenersi un' Andesite

Digitized by Google

augitica e leucitica con Olivina accessoria: ma meglio è chiamarla col nome di Tefrite leucitica con Olivina accessoria, notando però i caratteri che la differenziano dalle Tefriti leucitiche, cioè la composizione chimica, peso specifico, struttura ed apparenza della pasta fondamentale. La roccia indicata al N. 4 può considerarsi come una varietà vitrofirica della prima descritta.

Infatti si hanno in questa gli stessi minerali come interclusi però in minore quantità, mentre predomina la pasta fondamentale, contenente molta sostanza vetrosa, Plagioclasio, Augite, e molta Magnetite non vi si riscontra però Leucite. Probabilmente un più rapido consolidamento di questa roccia molto vetrosa impedí la formazione della Leucite.

Leucitofiro

Il campione di questa roccia fu tratto da un masso erratico.

In appendice alle rocce leucitiche è degno di nota un tufo di Gradoli, bolloso, rosso-brunastro, talvolta verde. Al microscopio il colore della massa principale è il bruno, mostra parecchi vacui. Nella pasta fondamentale mostransi numerosi punti nerastri di Magnetite, frantumi di Augite di varie grossezze e quà e là frammenti di Tefrite leucitica coi suoi minerali caratteristici: Leucite, Augite, Plagioclasio.

La composizione chimica è la seguente:

SiO_2	49,34
Ph_2O_5	1,31
Al_2O_3	18,99
Fe_2O_3	3,11
FeO	6,07
MnO	0,26
CaO	7,89
MgO	3,51
K_2O	6,03
Na_2O	1,89
Perdita al fuoco	1,98
	100,38
Peso specifico	2,562

Digitized by Google

III. *Andesite augitica con Olivina accessoria.*

Questa roccia trovasi al Monte Rado presso Bagnorea nord est del Lago. Ha color bruno, è compatta. Nella pasta fondamentale si notano interclusi di Augite e Plagioclasio. L'analisi ha dato:

SiO_2	56.42
Ph_2O_5	1,08
Al_2O_3	18,81
Fe_2O_3	3,26
FeO	6,92
MnO	0,23
CaO	5.64
MgO	3,50
K_2O	3,07
Na_2O	1,21
Perdita al fuoco	2,25
	100,39
Peso specifico	2,625

Al microscopio si notano come interclusi i minerali seguenti: Plagioclasio, Augite, Biotite, Olivina, Apatite. e Sferoliti, di Calcite.

Nella pasta fondamentale si hanno listerelle di Feldspato triclino, dal cui ordinamento spesso può arguirsi un cambiamento di direzione nella corrente: piccole Augiti in vetro con numerosi prodotti di vetrificazione. Trattando la massa con HCl e fucsina si colorano alcuni prodotti di alterazione, che non si possono ritenere come Olivina.

Non si osservò Leucite nè tra gl'interclusi nè nella pasta fondamentale, per conseguenza il contenuto in potassa indicato dall'analisi può ascriversi a sostanza vetrosa od a miscela isomorfa di Feldspato potassico triclino nel Plagioclasio oppure Sanidino della pasta fondamentale. Il contegno ottico di molte listerelle di Feldspato poligeminate non contradirebbe questa ipotesi.

L'apparenza di queste rocce è quella di un Basalto a cui si avvicina anche per il contenuto in Olivina: ma se si considera l'analisi e specialmente il contenuto in SiO_2 e che l'Augite è assai meno sparsa che nei veri Basalti, si può mantenere il nome di Andesite augitica con Olivina: è però degna di rimarco la vicinanza di quei giacimenti colle rocce leucitiche. Ma poichè Leucite non se ne trova, così siamo autorizzati a conservare il nome proposto.

Nella mia pubblicazione *Sull'allineamento dei vulcani Italiani* ammisi, che sulla linea di frattura, la quale dalle Alpi passa per

Digitized by Google

la zona delle *pietre verdi* del Gastaldi, attraversa la *catena metallifera* del Savi, il Monte Amiata, i Vulcani Romani, Roccamonfina ed il Somma-Vesuvio, si formarono i vulcani che eruttarono dapprima rocce trachitiche e poi successivamente rocce basiche.

In una recente pubblicazione (1) misi in evidenza il fatto da me enunciato e sostenuto pure dal Prof. Mercalli, cioè, che nel Monte Amiata s'incontrano due fratture: una trasversale che parte dalle Alpi Marittime e giunge ai Monti della Sila nelle Calabrie, l'altra parallela al meridiano, che parte dalle Alpi Retiche passa per l'Amiata e va a sprofondarsi nel mare Africano.

Sulla frattura Alpi-Sila s'incontrano quindi il Monte Amiata, Radicofani, Acquapendente, i vulcani Vulsinici, i vulcani Cimini, i vulcani di Viterbo, del Sabatino e Cerite, del Lazio, degli Ernici, di Roccamonfina e quelli del Somma-Vesuvio

In quanto al graduale passaggio delle rocce acide alle rocce basiche del Monte Amiata credo di non dover aggiungere altro a quanto esposi nella pubblicazione suaccennata, nè tampoco sulle rocce doleritiche e andesitiche di Radicofani e sulle rocce di Acquapendente che fanno da anello di congiunzione tra le rocce di Radicofani e quelle dei Vulsinii.

Ora considerando la composizione chimica dei vulcani Vulsinii si rileva che pure in essi nelle successive eruzioni si ebbero rocce acide e rocce basiche.

Le rocce dei Colli Cimini da me analizzate in questi giorni mi dettero i seguenti risultati:

	1	2	3	4
SiO_2	62,66	59,55	58,78	57,69
Ph_2O_5	tracce	0,39	0,32	0,43
SO_3	—	0,35	0,44	tracce
Cl	—	tracce	tracce	—
Al_2O_3	17,34	18,08	16,97	17,43
Fe_2O_3	0,54	2,15	1,13	0,94
FeO	2,16	3,13	2.10	4,09
MnO	0,12	0,24	0,17	0,18
CaO	3,17	9,36	7,27	7,18
MgO	1,44	1,40	1,46	4.80
K_2O	6,34	2.06	4,18	3,06
Na_2O	4,51	1,53	3,67	1,69
Perdita al fuoco	1,66	2,27	3,60	2,83
	99,94	100,51	100,09	100,32
Peso specifico	2,485	—	—	2,587

(1) Gazzetta Chimica Italiana t. XVIII 1888.

Digitized by Google

1. Cima di Monte Calvano;
2. Presso la Cima di Monte Soriano;
3. Presso Bagnaja;
4. Monte Soriano fianco N. E..

Dalla composizione centesimale delle rocce suindicate rilevasi, che dai vulcani Cimini non furono eruttate rocce basiche e che i fuochi accesi in quelle contrade cimentarono un magma acido, che può paragonarsi a quello della massa principale del Monte Amiata. Fanno seguito ai Colli Cimini i vulcani di Viterbo e dalle ricerche da me eseguite sulle rocce di Monte Vico, Monte Venere e Monte Iugo risulta che le rocce acide di Monte Vico e Monte Venere hanno qualche analogia con quelle dei Colli Cimini, mentre il campione di roccia del Monte Iugo ha la composizione chimica delle rocce basiche come lo dinotano le seguenti anilisi: (1)

	a	*b*	*c*
SiO_2	54,41	55,08	49,63
Ph_2O_5	tracce	tracce	tracce
Al_2O_3	22,91	18,31	11,90
Fe_2O_3	1,45	1,67	2,64
FeO	4.67	7,06	9,16
CaO	6,73	5,79	12,78
MgO	1,54	2,18	8,02
K_2O	5,36	6,59	3,58
Li_2O	tracce	tracce	tracce
Na_2O	1,64	1,34	1,08
Perdita al fuoco	1,53	2,19	1,27
	100,24	100,21	100,06

a Roccia del cratere di Monte Vico;
b Roccia del cratere di Monte Venere;
c Roccia del cratere di Monte Ingo.

Le rocce del Sabatino secondo le accurate ricerche petrografiche del Prof. G. Struever (2) risultano di una composizione più complessa, mineralogicamente parlando, qualora si confrontino con le rocce dei vulcani Vulpinii, però v'è qualche differenza negli e-

(1) Atti della Società Italiana di Scienze Naturale. Milano 1885 vol. XXVIII.

(2) Reale Accademia dei Lincei. (Anno CCLXXXII 1884-85).

Digitized by Google

lementi mineralogici degna di essere rilevata e si è, che, se non in tutte, in molte rocce dei Vulsinii si rinvengono *Olivina* e Sanidina e mai Titanite come fu constatata dal Prof. Struever nei projetti vulcanici del Sabatino. Le rocce di questo distretto vulcanico non essendo state finora studiate chimicamente, almeno per quanto a me consta, non posso confrontarle con le rocce dei vulcani attigui.

I prodotti delle eruzioni del Lazio analizzati dal Prof. F. Mauro (1) dettero i seguenti risultati:

	1	2	3	4
SiO_2	46,48	44,67	43,74	46,00
Ph_2O_5	0,40	0,57	0,44	0,27
Al_2O_3	16,46	18,80	18,36	12,25
Fe_2O_3	8,70	10,04	9,77	7,57
FeO	0,21	0,24	0,79	1,33
CaO	13,22	11,50	10,02	10,95
MgO	6.32	2,93	3,55	5,57
K_2O	6,75	8,49	8,20	8,48
Na_2O	1,38	1,03	2,09	4,51
Perdita	0,88	1.50	1,44	1,01
	100,80	99,77	98,40	97,94

1. Monte Compatri;
2. Tuscolo (Velletri);
3 Villa Lancellotti;
4 Monte Pila.

Dal che si deve dedurre che quei vulcani, per quanto finora se ne conosce, eruttarono sempre rocce basiche.

Continuando sulla stessa frattura s' incontrano i vulcani Ernici, nella Valle del Sacco, i quali eruttarono rocce pure basiche, come risulta dalle analisi del Dr. Sebastiano Speciale (2) che qui sotto riproduco:

(1) Reale Accademia dei Lincei. (Anno 1880).
(2) R. Accad. dei Lincei. t. III. vol. 1, 1876, p. 77.

Digitized by Google

	1	2
SiO_2	46,22	47,59
Ph_2O_5	0,52	0,51
Al_2O_3	22.47	18,02
Fe_2O_3	8,97	6,44
FeO	0,78	1,19
CaO	12,18	11,66
MgO	3,15	2,41
K_2O	5,42	10,05
Na_2O	1,02	1,82
Perdita	0,56	0,72
	101,29	100,41

1. Lava San Giuliano;
2. Lava di Pofi.

Dai vulcani Ernici si passa a quelli di Roccamonfina i quali eruttarono sempre rocce di tipo acido, almeno da quanto risulta dalle analisi del Prof. G. vom Rath e del Prof. Musajo, i quali analizzando le rocce sottoindicate ottennero i seguenti risultati:

	1	2	3	4	5
SiO_2	55,08	58,48	58,65	59,00	55,60
Ph_2O_5	—	—	tracce	tracce	tracce
Al_2O_3	17,25	19,56	24,50	20,00	16,50
Fe_2O_3	—	—	6,30	11,70	18,90
FeO	9,33	4,99	—	—	—
CaO	7,34	2,60	6,72	5,86	4,20
MgO	2,77	0,53	1,08	2,98	4,94
K_2O	5,32	10,47	3,16	0,43	0,24
Na_2O	1,86	3,14	--	--	—
Perdita	0,17	0,24	—	—	--
	99,35	100,01	100,41	99,97	100,38

1. G. vom Rath: Trachite Monte Santa Croce;
2. G. vom Rath: Trachite Leucitica di S. Antonio;
3. 4. G. Musaio. Trachite del Ponte Grattone (Roccamonfina).
5. G. Musaio. Piperno fra S. Apollinare e Castelforte;

Considerate queste rocce dal punto di vista chimico rilevasi che hanno grande analogia con quelle di Viterbo.

Infine troviamo i materiali eruttati dal Somma-Vesuvio i quali

Digitized by Google

appartengono, per il tipo acido, alle rocce antiche e pel tipo basico alle rocce moderne del Vesuvio. Qui sotto riporto alcune analisi delle rocce del Somma-Vesuvio per far rilevare quanto ho enunciato.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	51,42	50,39	53,89	47,54	48,29	46,94	53,67	48,25
Ph_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	1,52
Al_2O_3	21,34	19,43	17,44	18,38	21,44	21,35	17,94	18,53
Fe_2O_3	5,38	3,83	4,11	5,16	6,03	7,27	5,57	4,85
FeO	4,29	7,10	2,47	11,35	4,92	4,96		5,40
CaO	9,34	9,13	15,67	8,38	8,45	9,69	7,15	9,98
MgO	0,26	2,33	0,46	0,84	3,46	3,78	1,92	3,74
K_2O	3,77	4,91	2,02	5,15	4,33	5,57	4,02	6,18
Na_2O	2,55	2,45	2,48	2,35	3,70	1,62	9,55	2,03
Perdita al fuoco	0,28	0,80	—	0,43	—	—	—	—
	98,63	100,37	98,63	99,58	100,62	101,19	99,82	100,48

1. 2. 3. 4: I. Rath. Lave del Monte Somma;
5. 6. C. W. C. Fuchs. Lave del Vesuvio;
7. Rath. Cenere del Vesuvio;
8. Ricciardi. Lave del Vesuvio, composizione media.

Da quanto sommariamente ho esposto si ha non solo una riconferma nei fatti da me enunciati nelle mie precedenti pubblicazioni, cioè che se non costantemente ma il più delle volte avviene che dai vulcani subaerei Italiani nei primordii delle loro eruzioni furono emessi materiali trachitici o altre rocce acide, e nelle successive eruzioni rocce basiche.

Fo rilevare inoltre che la composizione chimica delle rocce dei vulcani che si allineano sulla frattura Alpi-Sila è, per qualche componente, differente dalla composizione chimica dei vulcani insulari che si trovano sulla frattura intraveduta dal Pilla.

Le lave basiche eruttate dai vulcani della frattura Alpi-Sila hanno una composizione chimica quasi identica, il che fa supporre che i materiali che essi cimentarono constano degli stessi elementi mineralogici.

Le rocce acide o tipo trachitiche dell'Amiata, Bolsena e Cimini, hanno una composizione chimica quasi identica alle trachiti ed ai tufi dei Campi Flegrei.

Bari Luglio 1888.

Digitized by Google

Digitized by Google

La scena illustrata

Periodico quindicinale di letteratura, musica e drammatica diretto da Pilade Pollazzi; Firenze via S. Egidio N. 16.

Abbonamento annuo L. 10.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 12 per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima — Teoria atomica del Dr. O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri — Napoli.

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO VI.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

M. FILETI E F. CROSA—*Nitrobromo- e nitroclorocimeni*. 290

M. FILETI E F. CROSA — *Ossidazione dei cloro- e bromocimeni dal timol e dal cimene* 298

G. PELLIZZARI E V. MATTEUCCI — *Ricerche sopra alcuni acidi amidosolfonici* . . . 314

G. PELLIZZARI— *Allossanbisolfiti di basi organiche* . . . 329

G. PELLIZZARI—*Composti dell' allossane con le basi pirazoliche*. 340

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. E. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 10 ottobre 1888

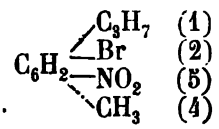
Digitized by Google

Digitized by Google

Nitrobromo- e nitroclorocimeni;

di M. FILETI e F. CROSA.

Mononitrobromocimene dal timol. (1)



Facendo agire un miscuglio a parti uguali di acido nitrico della densità 1,48 con acido a 1,52 sopra il bromocimene dal timol (parapropilmetabromotoluene), Mazzara (2) ottenne, assieme al dinitroderivato, una sostanza oleosa che caratterizzò come mononitrobromocimene.

Noi abbiamo riscontrato questo composto tra i prodotti di ossidazione del bromocimene dal timol con acido nitrico della densità 1,29 (3), ed avendone in seguito avuto bisogno di notevoli quantità onde trasformarlo per ossidazione in acido bromonitrotoluico come sarà detto in altra memoria, l'abbiamo preparato nel modo seguente nel quale si ottiene perfettamente puro e senza tracce di dinitrocomposto.

Si versa il bromocimene tutto in una volta in cinque parti in peso di acido nitrico della densità 1,48 raffreddato tra 12° e 15° e si mantiene la temperatura tra questi limiti agitando di tanto in tanto poichè i due liquidi non si mescolano; dopo un'ora si versa in acqua, si lava l'olio parecchie volte per decantazione, si distilla con vapor d'acqua e si dissecca nel vuoto in presenza di acido solforico. Come risulta dalle seguenti analisi, eseguite sopra prodotti provenienti da preparazioni diverse, e anche dall' ossidazione con

(1) Per non complicare più del necessario la nomenclatura, indichiamo senz'altro coi nomi di nitrobromo- e nitroclorocimeni *dal timol* e nitrobromo- e nitroclorocimeni *dal cimene*, i nitroderivati di quei bromo- e clorocimeni che si ottengono rispettivamente per l'azione del perbromuro o percloruro di fosforo sul *timol* e per l'azione del bromo o cloro sul *cimene*.

(2) Gazz. chim. 1886, XVI, 192.

(3) Gazz. chim. 1886, XVI, 295.

Digitized by Google

acido nitrico, il corpo così ottenuto è puro: esso non contiene tracce di binitroderivato nè di bromocimene inalterato se non si opera sopra più di 30 grammi di composto per volta.

Da gr. 30 di bromocimene si ricavano gr. 34 di nitroderivato puro.

I. gr. 0,3356 di sostanza diedero 16,5 cc. di azoto ($T = 14°$ $H_0 = 743,6$ mm.) o gr. 0,0190630.

II. gr. 0,5020 di sostanza diedero 24 cc. di azoto ($T = 17°$ $H_0 = 735,7$ mm.) o gr. 0,0272333.

III. gr. 0,3308 di sostanza diedero 15,8 cc. di azoto ($T = 9°$ $H_0 = 727,5$ mm.) o gr. 0,0182613.

IV. gr. 0,3870 di sostanza diedero gr. 0,2842 di bromuro di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	VI	$C_{10}H_{12}NO_2Br$
Azoto	5,68	5,42	5,52	—	5,42
Bromo	—	—	—	30,98	31,01

È un liquido giallo che non si altera alla luce diffusa, più pesante dell'acqua, di odore muschiato. Per l'azione del calore si decompone sviluppando vapori nitrosi. Nell'acido nitrico a 1,52 raffreddato con ghiaccio si discioglie facilmente: versando la soluzione nell'acqua si precipita una sostanza solida che si cristallizza dall'alcool ed è un miscuglio dei dinitroderivati fusibili a 94° e a 125-126°. Coll'acido nitrico a 1,39 si ossida rapidamente all'ebollizione dando esclusivamente acido bromonitrotoluico fusibile a 199-200° (V. questo fascicolo p. 300) e piccola quantità di un olio insolubile nel carbonato sodico che contiene i dinitrobromocimeni fusibili a 94° e a 125-126° (V. questi).

La formola di struttura sopra scritta è giustificata dalla trasformazione del bromonitrocimene in acido bromonitrotoluico del quale sarà dimostrata la costituzione nella memoria seguente (p. 298).

Dinitrobromocimeni dal timol.

$$C_6H\begin{cases} C_3H_7 & (1) \\ Br & (2) \\ CH_3 & (4) \\ NO_2 & (5) \\ NO_2 & \end{cases}$$

Abbiamo già detto che Mazzara nitrando il bromocimene dal timol ottenne, assieme al mononitroprodotto, anche un dinitrode-

Digitized by Google

rivato fusibile a 94°; ripetendo l'esperienza nelle precise condizioni da lui indicate ci siamo però accorti che, oltre al mononitrobromocimene, si formano sempre due dinitroisomeri fusibili a 94° e a 125-126°.

Per impedire la formazione del mononitrocomposto conviene far gocciolare lentamente il bromocimene in cinque parti in peso di acido nitrico della densità 1,52 raffreddato con ghiaccio: versando il liquido nell'acqua si separa il prodotto direttamente allo stato solido, lo si lava, si asciuga all'aria, si spreme fra carte e si cristallizza dall'alcool ordinario.

Da gr. 20 di bromocimene si ottengono gr. 16 di prodotto.

I. gr. 0,2990 di sostanza diedero 24 cc. di azoto ($T = 14°$ $H_0 = 737,8$ mm.) o gr. 0,0275096.

II. gr. 0,3177 di sostanza diedero 26 cc. di azoto ($T = 10°$ $H_0 = 748,3$ mm.) o gr. 0,0292077.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_{11}N_2O_4Br$
Azoto	9,20	9,19	9,24

Il prodotto analizzato è un miscuglio di due isomeri; difatti esso, quando è riscaldato in bagno ad olio in un tubo capillare, si fonde parzialmente a 94° restando ancora una porzione solida attaccata alle pareti del tubo, la quale non si liquefà che verso 125°. Questi due isomeri sono anche isomorfi poichè si trovano assieme in ciascun cristallo e non si possono quindi separare nemmeno per numerosissime cristallizzazioni dall'alcool ordinario dove si sciolgono bene a caldo e pochissimo a freddo, e dal quale si depositano in aghi lunghi, appiattiti, splendenti, di colore leggermente giallognolo.

Tentammo la separazione per mezzo della distillazione con vapor d'acqua, ma tutti e due gl'isomeri sono trasportati abbenchè lentissimamente. Parzialmente riuscì invece una volta agitando per alcuni minuti il miscuglio polverizzato con etere alla temperatura ordinaria nel quale si scioglie poco, decantando la soluzione e cristallizzando diverse volte dall'alcool il residuo dello svaporamento del solvente: si ebbe così allo stato puro il composto fusibile a 125-126°. Un'altra volta scaldammo a 100-115° il miscuglio in tubo da saggio in modo a raccogliere la parte fusa sul fondo del tubo: cristallizzando ripetutamente dall'alcool la porzione non fu-

Digitized by Google

sasi, si ebbe allo stato puro il dinitrobromocimene fusibile a 125-126°.

Ossidando il mononitrobromocimene con acido nitrico della densità 1,39 si forma, come è già stato accennato nella descrizione di questo composto, assieme ad acido bromonitrotoluico, una piccola quantità di olio insolubile in carbonato sodico (V. questo fascicolo p. 300); ossidando nuovamente quest'olio con acido nitrico per togliere il mononitrobromocimene che può contenere, trattando con carbonato sodico ed agitando con etere, resta, per lo svaporamento del solvente, una sostanza oleosa che si rapprende più o meno rapidamente in massa cristallina la quale si spreme fra carte e si cristallizza dall'alcool: la sostanza in prismi giallo-chiari che si ottiene è costituita da un miscuglio dei due dinitroderivati fusibili a 94° e a 125-126°, però sembra che il primo vi si trovi in quantità molto minore del secondo, tanto che si riesce, mediante cinque o sei cristallizzazioni dall'alcool ordinario, ad ottenere allo stato puro il dinitrocomposto fusibile a 125-126°.

Come risulta dal sopra esposto, uno solo dei due isomeri si può ottenere allo stato puro mentre l'altro, fusibile a 94°, non può essere isolato. La posizione dell'atomo di bromo e di un gruppo NO_2 è determinata in ambo i composti poichè tutti e due si formano dal mononitrobromocimene la cui costituzione è conosciuta; in quanto all'altro gruppo NO_2 è chiaro che deve trovarsi nell'un isomero in posizione orto e nell'altro in posizione meta relativamente al propile.

Mononitroclorocimene dal timol

$$C_6H_2 \begin{cases} C_3H_7 & (1) \\ Cl & (2) \\ NO_2 & (5) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$$

Si prepara dal clorocimene dal timol (parapropilmetaclorotoluene) nel modo indicato pel corrispondente bromocomposto.

Gr. 0,2616 di sostanza diedero 15 cc. di azoto ($T = 10°$ $H_0 = 740$ mm.) o gr. 0,0174866: cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2Cl$
Azoto	6,68	6,58

Digitized by Google

È un liquido giallo, non alterabile alla luce diffusa, più pesante dell'acqua, di odore muschiato. Si scioglie a freddo nell'acido nitrico a 1,52 trasformandosi in un miscuglio di dinitroclorocimeni fondente a 80-100°. Bollito con acido nitrico a 1,39 si ossida facilmente in acido cloronitrotoluico fusibile a 180-181° (V. questo fascicolo p. 312); questo fatto giustifica la formola di struttura scritta sopra.

Dinitroclorocimeni dal timol.

$$C_6H\begin{cases} C_3H_7 & (1) \\ Cl & (2) \\ CH_3 & (4) \\ NO_2 & (5) \\ NO_2 & \end{cases}$$

È stato detto or ora che per nitrazione del mononitroclorocimene si forma un miscuglio di due dinitroderivati fondente tra 80° e 100°. Lo stesso si ottiene come prodotto secondario nella ossidazione del clorocimene dal timol con acido nitrico a 1,39; trattando infatti con soluzione di carbonato sodico il prodotto dell'ossidazione fatta nel modo indicato più dettagliatamente in altra memoria (V. questo fascicolo p. 312), resta indisciolto un olio che si fa bollire nuovamente con acido nitrico per completare l'ossidazione, si lava con carbonato sodico e si estrae con etere: per svaporamento del solvente si ottiene la sostanza allo stato oleoso ma poco a poco si rapprende in massa solida che, cristallizzata dall'alcool, si fonde tra 80° e 100°.

Per preparare i dinitroclorocimeni si opera come è stato detto pei dinitrobromocimeni corrispondenti e si cristallizza il prodotto della reazione dall'alcool.

Gr. 0,3077 di sostanza diedero 30,5 cc. di azoto ($T = 17°$ $H_o = 734,8$ mm.) o gr. 0,034550; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_4Cl$
Azoto	11,22	10,83

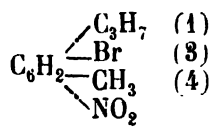
Anche qui, come nel caso dei dinitrobromocimeni, si ha un miscuglio di due isomeri, isomorfi, che non si possono separare per cristallizzazione dall'alcool dove si sciolgono pochissimo a freddo e abbastanza a caldo, e dal quale si separano sotto forma di lunghi aghi appiattiti di color giallo chiaro, dello stesso aspetto dei bro-

Digitized by Google

moderivati. Riscaldando la sostanza, sia pure ciascun cristallo preso isolatamente, in tubo capillare, si osserva che una parte si fonde a 80° mentre l'altra resta allo stato solido attaccata alle pareti del tubo e si fonde a 100°.

Il dinitroclorocimene meno fusibile è stato ottenuto puro da Ladenburg e Engelbrecht (1) per l'azione del pentacloruro di fosforo sul dinitrotimol, e secondo gli A. si fonde a 100-101°.

Mononitrobromocimene dal cimene.



Si prepara nel miglior modo facendo gocciolare lentamente il bromocimene dal cimene (parapropilortobromotoluene) in cinque parti in peso di acido nitrico della densità 1,48 raffreddato con acqua in modo da evitare un innalzamento di temperatura che cagionerebbe una rapida ossidazione; i due liquidi non si mescolano e quindi debbono esser lasciati in contatto alla temperatura ordinaria per 8-10 ore agitando di tanto in tanto, dopo di che si versa il tutto nell'acqua, si lava con carbonato sodico che asporta un pò di acido bromotoluico fusibile a 208-210° prodottosi per ossidazione, si distilla con vapor d'acqua, si dissecca nel vuoto in presenza di acido solforico e si distilla sotto pressione diminuita: tutto il liquido passa alla temperatura di 210-211° alla pressione di 10 cm. di mercurio.

Da gr. 100 di bromocimene si ottengono gr. 65 di nitroderivato.

I. gr. 0,3173 di sostanza diedero 15 cc. di azoto (T = 14° H_0 = 744,2 mm.) o gr. 0,0173441.

II. gr. 0,2980 di sostanza diedero 14 cc. di azoto (T = 13° H_0 = 743,4 mm.) o gr. 0.0162639.

III. gr. 0,2977 di sostanza diedero 13,5 cc. di azoto (T = 17° H_0 = 738,4 mm.) o gr. 0,0155306.

IV. gr. 0,4034 di sostanza diedero 20 cc. di azoto (T = 19° H_0 = 739,6 mm.) o gr. 0,0225416.

Cioè su cento parti:

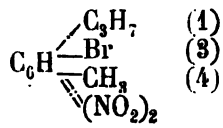
	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_{10}H_{12}NO_2Br$
Azoto	5,46	5,46	5,55	5,58	5.42

(1) Berichte 1877, X, 1220.

Digitized by Google

È un liquido rosso, più pesante dell' acqua, di odore forte muschiato; distilla alla pressione ordinaria alla temperatura di 289-291° decomponendosi parzialmente e sviluppando vapori nitrosi, invece bolle inalterato alla pressione di 10 cm. di mercurio alla temperatura di 210-211°.

Dinitrobromocimeni dal cimene.



Si fa gocciolare il bromocimene dal cimene in cinque parti in peso di acido nitrico della densità 1,52 raffreddato con acqua, si lascia la soluzione in riposo per alcuni giorni alla temperatura ordinaria e si versa nell'acqua, con che si separa un liquido rosso-scuro, pesante, nel seno del quale si formano poco a poco dei cristalli la cui quantità aumenta durante quattro o cinque giorni; allora si spreme fra carte e si cristallizza dall'alcool il dinitrobromocimene solido che si fonde a 95-96°.

Gr. 0,2497 di sostanza diedero 20 cc. di azoto (T = 17° H_0 = 738,4 mm.) o gr. 0,0226960; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_4Br$
Azoto	9,08	9,24

Si presenta in bei prismi giallo-chiari che alla luce diffusa si colorano facilmente in rosso mentre i corrispondenti dinitrobromocimeni dal timol non si alterano.

Lo stesso corpo (p. f. 97-98°) ottenne Gerichten (1) adoperando il miscuglio nitrosolforico.

Le carte servite a spremere il prodotto della reazione si estraggono con etere e si dissecca nel vuoto in presenza di acido solforico il residuo dello svaporamento del solvente; si ottiene un liquido denso, più pesante dell'acqua, di colore rosso-scuro che, come l' analisi dimostra, è un dinitrobromocimene, ma evidentemente contiene disciolto l'isomero solido.

I. gr. 0,3228 di sostanza diedero 26 cc. di azoto (T= 19° H_0 = 741,1 mm.) o gr. 0,0293680.

(1) Berichte 1878, XI, 1092.

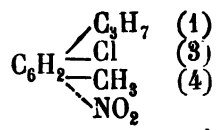
Digitized by Google

II. gr. 0,3415 di sostanza diedero 27,5 cc. di azoto (T = 21° H_0 = 740,6 mm.) o gr. 0,0307691.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_4Br$
Azoto	9,09	9,00	9,24

Mononitroclorocimene dal cimene.



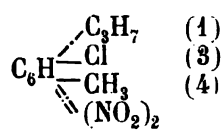
Si prepara dal clorocimene dal cimene (parapropilortoclorotoluene) in modo perfettamente analogo al bromoderivato corrispondente; durante l'operazione si formano anche piccole quantità di acido clorotoluico fondente a 194-195°. Il prodotto ottenuto dalla distillazione col vapor d'acqua si dissecca senz' altro nel vuoto in presenza di acido solforico.

Gr. 0,2730 di sostanza diedero 15,5 cc. di azoto (T = 13° H_0 = 731,3 mm.) o gr. 0,0177266; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}NO_2Cl$
Azoto	6,49	6,58

È un liquido rosso-scuro, più pesante dell' acqua, di odore forte muschiato.

Dinitroclorocimeni dal cimene.



Si opera per la preparazione come nel caso dei dinitrobromocimeni dal cimene; anche qui si ottiene un derivato solido che dall'alcool bollente si deposita in prismi giallo-chiari i quali si colorano in rosso alla luce e si fondono a 109-110°; secondo Gerichten (1), che pel primo ottenne questo composto, il punto di fusione è situato a 108-109°.

(1) Berichte 1878, XI, 1091.

Digitized by Google

Gr. 0,4052 di sostanza diedero 38 cc. di azoto ($T = 12^c$ $H_0 = 737,1$ mm.) o gr. 0,0440545; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}N_2O_4Cl$
Azoto	10,87	10,83

Dalle carte servite a spremere il prodotto della reazione, l'etere estrae un liquido rosso intenso, più pesante dell'acqua, di odore forte di essenza di mandorle amare, che, secondo i risultati dell'analisi, è un dinitroclorocimene e quindi isomero del solido; contiene però disciolto di quest'ultimo.

Riassumendo si può dire che i bromo- e clorocimeni dal timol e dal cimene trattati a freddo con acido nitrico della densità 1,48 danno i corrispondenti mononitroderivati; coll' acido nitrico a 1,52 danno invece sempre due isomeri dinitrocomposti, e mentre quelli derivanti dal bromo- e clorocimene dal timol sono solidi ed isomorfi, dal bromo- e clorocimene dal cimene si ottengono un isomero solido e uno liquido.

I mononitrobromo- e clorocimeni dal timol sono liquidi gialli e resistono all'azione della luce diffusa; gl' isomeri corrispondenti dal cimene sono liquidi di colore rosso scuro. I dinitrobromo- e clorocimeni dal timol non si alterano sotto l'influenza della luce, mentre gl'isomeri corrispondenti dal cimene si colorano facilmente in rosso.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1888.

Digitized by Google

Ossidazione dei cloro- e bromocimeni dal timol e dal cimene;

di M. FILETI e F. CROSA.

2ª memoria

In una precedente memoria (1) abbiamo descritto i prodotti di ossidazione del cloro- e bromocimene dal timol (parapropilmetacloro - e parapropilmetabromotoluene) con acido nitrico di diverse concentrazioni; le conclusioni alle quali siamo allora arrivati sono le seguenti:

1° Dal clorocimene dal timol con acido nitrico della densità 1, 24 e 1, 29 si ottengono acido metaclorocuminico (e non metilcloroidrocinnamico come credeva Gerichten), acido ortocloroparatoluico ed acido clorotereftalico; quest'ultimo però non avevamo allora analizzato.

2° Dal bromocimene dal timol si ha: con acido nitrico a 1,20 acido bromocuminico; con acido nitrico a 1,29 lo stesso acido bromocuminico, acido bromonitrotoluico, acido bromotereftalico e bromonitrocimene; e con acido a 1,39 acido bromonitrotoluico, acido bromotereftalico e solo tracce di acido bromocuminico.

Scopo della presente memoria è di completare il già detto, descrivendo i composti che si hanno dal clorocimene dal timol con acido nitrico più concentrato di quello l'altra volta adoperato, e quelli che provengono dalle trasformazioni dell'acido bromonitrotoluico e che fu necessario preparare onde stabilire la sua formola di struttura. Inoltre abbiamo creduto opportuno di ripetere le esperienze di ossidazione del bromo- e clorocimene dal cimene (parapropilortobromo- e parapropilortoclorotoluene) fatte da Landolph e Gerichten, e siamo in grado di confermare completamente quanto questi chimici hanno detto.

(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 287.

Digitized by Google

Bromocimene dal cimene

(*parapropilortobromotoluene*)

Landolph per ossidazione di questo bromocimene col miscuglio cromico o con acido nitrico diluito con quattro parti d'acqua, ottenne (1) esclusivamente acido metabromoparatoluico fusibile a 203-204°.

Il bromocimene da noi adoperato bolliva a 234-235° (colonna nel vapore, H_0 = 741 mm). Lo abbiamo scaldato in pallone connesso con refrigerante ascendente con acido nitrico della densità 1,29 e 1,39; l'ossidazione procede nei due casi assai rapidamente tanto che in qualche ora è completa: si aggiunge acqua, si tratta con carbonato sodico nel quale resta indisciolta piccola quantità di un olio vischioso non esaminato, e si precipita con acido cloridrico. Il precipitato si cristallizza dalla benzina ed è esclusivamente costituito da acido metabromotoluico senza tracce di acido bromotereftalico.

Da gr. 10 di bromocimene si ottengono gr. 4 di acido puro.

Queste esperienze confermano dunque quelle di Landolph.

Clorocimene dal cimene

(*parapropilortoclorotoluene*)

Vogliamo anzitutto accennare che come punto di ebollizione del clorocimene dal cimene abbiamo trovato 216-218° (colonna nel vapore) alla pressione ridotta a zero di 746 mm. mentre Gerichten (2) dà 208-211°.

Per ossidazione di questo clorocimene con acido nitrico diluito Gerichten (3) ottenne acido metacloroparatoluico fusibile a 194-195° (199-201° corretta); identico risultato abbiamo avuto noi adoperando dell' acido nitrico della densità 1,29 o 1,39. L' ossidazione ha luogo prontamente come nel caso del bromocimene del quale avanti si è parlato, e identico al precedente è il modo di separazione dell'acido prodottosi. Non si formano nemmeno tracce

(1) Berichte 1872, V, 268.
(2) Berichte 1877, X, 1249.
(3) Berichte 1878, XI, 366.

Digitized by Google

di acido cloroterftalico ma solo piccole quantità di un olio vischioso che resta indisciolto nel carbonato sodico.

Bromocimene dal timol

(*parapropilmetabromotoluene*)

I prodotti di ossidazione del bromocimene dal timol con acido nitrico sono stati descritti nella nostra precedente memoria (1). Riferiremo qui più diffusamente su quanto riguarda la preparazione, la formola di struttura e i prodotti di trasformazione dello:

Acido bromonitrotoluico.

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ Br & (2) \\ NO_2 & (5) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$$

Abbiamo altra volta detto (l. c.) che questo composto si ottiene per ossidazione del bromocimene dal timol con acido nitrico a 1,29 o a 1,39 di densità. Si prepara nel miglior modo ossidando il monitrobromocimene dal timol il quale, come è stato in altro luogo accennato (V. questo fascicolo p. 290) dà per l'azione dell'acido nitrico acido bromonitrotoluico e piccola quantità dei dinitrobromocimeni. Ciò che fa dare la preferenza al metodo in parola su quello prima descritto è precisamente il fatto che, non formandosi altro acido nella reazione, il processo di purificazione è più semplice; inoltre il rendimento è discretamente buono.

Si scaldano per 8 ore circa in pallone connesso con refrigerante ascendente, gr. 10 di mononitrobromocimene dal timol con gr. 150 di acido nitrico della densità 1,39: la reazione comincia subito e procede regolarmente. Si aggiunge acqua, si raccoglie e si lava la sostanza solida, la si tratta con soluzione di carbonato sodico e si agita il tutto con etere per separare un po' di olio indisciolto contenente i dinitrobromocimeni fusibili a 94° e 125-126° e del quale abbiamo parlato in altro luogo (V. questo fascicolo p. 292. La soluzione alcalina si precipita con acido cloridrico, l'acido ottenuto si dissecca all'aria e si cristallizza dalla benzina.

(1) Gazz. chim. 1886, XVI, 287.

Digitized by Google

Da gr. 100 di mononitrobromocimene si ottengono gr. 36 di acido bromonitrotoluico puro, fusibile a 199-200°.

La trasformazione del nitrobromocimene nello stesso acido bromonitrotoluico che si ottiene per ossidazione del bromocimene con acido nitrico, spiega il meccanismo di questa ossidazione: il quesito se si formi dapprima acido bromotoluico e si nitri in seguito, ovvero se il bromocimene si trasformi prima in nitrobromocimene e questo nell'acido bromonitrotoluico, resta risolto nel secondo senso tanto più che, operando con acido nitrico della densità 1,29, si trova anche nitrobromocimene tra i prodotti non ossidati. Anche Paternò e Canzoneri nell'ossidazione degli eteri metilico ed' etilico del timol naturale avevano osservato (1) la formazione degli acidi nitroossimetil- e nitroossietiltoluici, e dimostrato in seguito (2) che la nitrazione precede l'ossidazione.

Il *sale di bario* dell'acido bromonitrotoluico è stato descritto nella prima memoria.

Il *sale di calcio*, ottenuto facendo bollire l'acido con acqua e carbonato di calcio, si deposita per raffreddamento del liquido in prismetti giallastri, splendenti, raggruppati a stella ovvero in piccoli aghi. Gr. 100 di acqua a 17° disciolgono gr. 3,2 del sale disseccato a 130°; contiene cinque molecole di acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Gr. 1,1115 di sale scaldati a 125° perdettero a gr. 0,1530 di acqua, e trattati con acido solforico diedero gr. 0,2323 di solfato di calcio. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_8H_5NO_4Br)_2Ca + 5H_2O$
Acqua	13,76	13,88
Calcio	6,14	6,17.

Il *sale di magnesio*, preparato come quello di calcio, è pochissimo solubile nell' acqua fredda e abbastanza nella bollente. Gr. 100 di acqua a 12° sciolgono gr. 0,53 di sale disseccato a 130°. Dalla soluzione acquosa calda si deposita in grandi lamine giallopaglierine. Contiene otto molecole d'acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,6952 di sale scaldati a 130° perdettero gr. 0,1420 di

(1) Gazz. chim. 1879, IX, 455.
(2) Gazz. chim. 1880, X, 233.

Digitized by Google

acqua, e con acido solforico diedero gr. 0,1192 di solfato di magnesio.

II. gr. 0,7488 di sale disseccato all' aria diedero gr. 0,1266 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $(C_8H_5NO_4Br)_2Mg + 8H_2O$
Acqua	20,42	—	20,99
Magnesio	3,42	3,37	3,49

L'acido bromonitrotoluico è ridotto dall'amalgama di sodio in *m*- amidotoluico. Si scioglie l'acido in acqua e piccola quantità di idrato sodico e si aggiunge poco a poco amalgama di sodio neutralizzando il liquido di tanto in tanto con acido cloridrico; quando si giudica che la riduzione è completa si acidifica con acido cloridrico e si separa per filtrazione una sostanza bruna che si precipita, indi si rende nuovamente alcalino con soda, si acidifica con acido acetico, si estrae ripetutamente con etere, e si cristallizza da acqua alcoolica il prodotto estratto. Esso si presenta in laminette allungate incolore, che, come risulta dai caratteri ottici, appartengono molto probabilmente al sistema trimetrico; presentano due sfaldature ben distinte, l'una parallela al piano delle lamine, l'altra parallela allo spigolo secondo il quale i cristalli sono allungati. Si fonde a 164-165°.

gr. 0,1930 di sostanza diedero gr. 0,4501 di anidride carbonica e gr. 0,1050 di acqua: cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_9O_2N$
Carbonio	63,60	63,57
Idrogeno	6,04	5,96

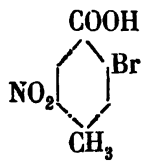
Quest'acido è identico con quello, anche fusibile a 164-165°, ottenuto da Ahrens (1) per riduzione del *m*-nitro-*p*-toluico; secondo Ahrens esso si presenta in aghi giallastri, ma noi lo abbiamo preparato col metodo da lui indicato ed il Prof. Cossa, che si è gentilmente incaricato dell'esame comparativo delle proprietà cristallografiche e ottiche dei due campioni, ha trovato completa

(1) Zeitschrift für Chemie 1869, V, 104.

Digitized by Google

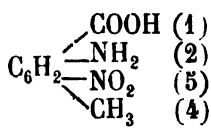
identità. Del resto l'altro isomero teoricamente possibile, cioè l'acido *o*-amido-*p*-toluico, è stato ottenuto da Niementowski (1) e si fonde a 177° decomponendosi.

Se dunque l' acido bromonitrotoluico, dà per riduzione con amalgama di sodio l'acido *m*-amido-*p*-toluico, è evidente che deve avere una delle due formole di struttura seguenti:



Le esperienze che saranno ora descritte, tendenti a indagare se il gruppo NO_2 si trova nella posizione para o orto relativamente all'atomo di bromo (essendo esclusa la posizione meta) mostrano che all'acido bromonitrotoluico (p. f. 199 - 200°) spetta la prima delle due formole sopra indicate.

Acido (s)-*o-amido-m-nitro-p-toluico*.



Si scalda in tubi chiusi alla temperatura di 180° per un giorno l'acido bromonitrotoluico con ammoniaca alcoolica concentratissima, si scaccia l'alcool, si aggiunge acqua ed ammoniaca, si filtra per separare una piccola quantità di sostanza insolubile, polverosa, giallo - chiara, e si acidifica il liquido con acido cloridrico: si ottiene un precipitato giallo, voluminoso, che si cristallizza da un miscuglio di acqua e alcool.

gr. 0,2740 di sostanza disseccata all' aria diedero gr. 0,4508 di anidride carbonica e gr. 0, 1177 di acqua; cioè su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8N_2O_4+H_2O$
Carbonio	44,86	44,85
Idrogeno	4,77	4,67

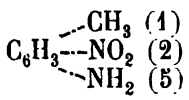
(1) Berichte 1888, XXI, 1539 e 1997.

Digitized by Google

L'acido amidonitrotoluico, si deposita per raffreddamento della soluzione alcoolica o acquoso-alcoolica, in lunghi aghi setacei, gialli; è quasi insolubile nell'acqua fredda e si scioglie poco nella bollente. Si fonde a 235-236°. Contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde in parte anche per esposizione all'aria come ci siamo accorti dai risultati di molte analisi fatte sopra campioni di sostanza lasciata per molto tempo a disseccare; nel vuoto, in presenza di acido solforico , l'acqua di cristallizzazione va via più facilmente ma sempre in parte, e a 120° l'acido diventa anidro perdendo contempo raneamente il colore giallo.

Il corpo insolubile nell' ammoniaca , che si forma in piccola quantità assieme all'acido ora descritto, è la :

Nitrometatoluidina.



Essa proviene dall'azione dell'ammoniaca sull'acido amidonitrotoluico, e di ciò ci siamo assicurati sperimentalmente facendo reagire a 180° in tubi chiusi l'acido con ammoniaca alcoolica concentrata. In maggiore quantità si ottiene dallo stesso acido scaldandolo in tubi chiusi con acido cloridrico fumante alla temperatura di 130 - 150° per un giorno ; da gr. 1 di acido si ottengono così gr. 0,75 di nitrotoluidina.

Cristallizzata dall'alcool ordinario o diluito con acqua, si fonde a 135 - 136°.

gr. 0,2466 di sostanza diedero gr. 0,4999 di anidride carbonica e gr. 0,1248 di acqua; cioè su cento parti :

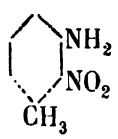
	Trovato	Calcolato per $C_7H_8N_2O_2$
Carbonio	55,28	55,26
Idrogeno	5,62	5,26

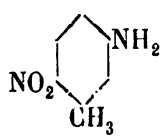
Le proprietà di questa base sono identiche con quelle descritte da Beilstein e Kuhlberg per la nitrometatoluidina fusibile a 133-134° da loro ottenuta per nitrazione e successiva saponificazione dell'acetometatoluide; ma per maggior sicurezza l'abbiamo preparata col metodo di B. e K. onde confrontarla colla nostra.

Digitized by Google

Questi chimici nitrano (1) l' acetometatoluide con acido nitrico a 45° B , cristallizzano ripetutamente il prodotto dall' alcool (p. f. 101-102°) lo decompongono con la quantità calcolata di idrato potassico in soluzione alcoolica e purificano la base sciogliendola nell'acido cloridrico e riprecipitandola con ammoniaca , ripetendo quest'operazione tante volte che è necessario. Adoperando l'acido della concentrazione sopra cennata , si formano però anche delle resine, per separare le quali si rende indispensabile il metodo di purificazione sopra detto che cagiona perdita di notevoli quantità di prodotto ; noi abbiamo avuto invece buonissimi risultati sciogliendo poco a poco l'acetometatoluide in quindici a venti volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,48 ben raffreddato con ghiaccio: versando la soluzione sopra ghiaccio pesto si separa subito o dopo poco tempo (a seconda della quantità di ghiaccio) il nitroderivato sotto forma di polvere cristallina bianco-giallognola che conviene non lasciar lungamente in contatto col liquido per evitar che si mescoli con una sostanza rossa resinosa la quale si precipita dopo alcune ore e che non sarebbe facile separare in modo completo; cristallizzato dall'alcool una o due volte si presenta in cristalli appena giallognoli fusibili a 103-104°. Il nitro-composto, bollito con alcool e la quantità equivalente di idrato potassico , dà la nitrotoluidina pura che basta cristallizzare una sola volta da un miscuglio a volumi uguali di alcool ed acqua dal quale, se la soluzione non è troppo concentrata, si deposita in begli aghi gialli splendenti, lunghi parecchi centimetri. Si fonde a 135-136° (secondo Beilstein e Kuhlberg a 133-134°) come quella ottenuta dall'acido amidonitrotoluico.

La struttura di questa base, che tanto c'interessa pel caso nostro, non è stata sperimentalmente stabilita; Beilstein e Kuhlberg (l. c.) hanno soltanto dimostrato che il gruppo NO_2 è in posizione orto relativamente al metile, quindi son posssibili le due formole:





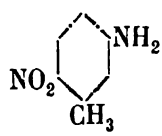
la prima delle quali è ammessa da alcuni chimici per rappresentare il corpo in parola; lo stesso Beilstein la dà nella prima edizione del suo trattato di chimica organica, mentre nella seconda la fa seguire da un punto interrogativo.

(1) Annalen 1871, **158**, 348.

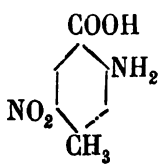
Digitized by Google

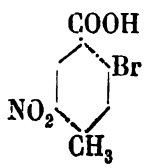
Per determinare la posizione del gruppo NO_2 relativamente a NH_2, abbiamo ridotto la nitrotoluidina preparata nel modo anzidetto, sciogliendola in acido cloridrico della densità 1,10 ed aggiungendo poco a poco dello stagno: la riduzione ha luogo prontamente per l'azione del calore, e quando essa è completa si scaccia per ebollizione la maggior parte dell'acido. Pel raffreddamento si deposita il sale doppio in laminette splendenti, poco solubile nell' acido cloridrico concentrato, solubilissimo nell'acqua; si aggiunge acqua, si separa lo stagno con idrogeno solforato, si svapora il liquido, si dissecca il cloridrato e lo si distilla con eccesso di idrato sodico polveroso. Il liquido distillato, lasciato in contatto con idrato potassico fuso per togliergli quel po' d'acqua che può eventualmente contenere, si solidificò dopo poco tempo: alla distillazione passò tutta la quantità che noi avevamo (gr. 10) e sino all'ultima goccia alla temperatura di 279 - 280° e si rapprese ben presto in una massa di cristalli tabulari che fu cristallizzata dalla benzina bollente. Si fonde a 64°. La soluzione del suo cloridrato non si colora per l'aggiunta di percloruro di ferro, ma in presenza di un sale di ortotoluidina dà la reazione verde; inoltre distillata con cloruro ferrico fornisce il toluochinone fusibile a 67°. Questa base è dunque la paratoluilendiamina che secondo Nietzki (1) bolle a 273 - 274° e si fonde a 64°; l' isomero $C_6H_3.\overset{(1)}{CH_3}.\overset{(2)}{NH_2}.\overset{(3)}{NH_2}$ ottenuto da Lellmann (2) si fonde a 61°, bolle a 255° e non dà le reazioni sopracennate, caratteristiche delle paradiamine.

Da queste esperienze risulta che alla nitrotoluidina di Beilstein e Kuhlberg fusibile a 135 - 136°, spetta la formola di struttura:



e che quindi l'acido amidonitrotoluico dal quale essa si forma per l'azione dell'ammoniaca alcoolica o dell'acido cloridrico, ed il bromonitrotoluico, si debbono così rappresentare:



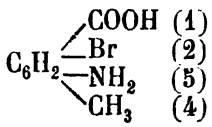


(1) Berichte 1877, X, 1157.
(2) Annalen 1885, **228**, 243.

Digitized by Google

Una conferma di ciò si trova nelle esperienze che seguono.

Acido (s)-*o-bromo-m-amido-p-toluico.*



Si scalda in tubi chiusi a 120° e per un giorno l'acido bromonitrotoluico con soluzione alcoolica satura di solfuro ammonico, si decompone il solfuro per prolungata ebollizione, si aggiunge acqua, si decompongono gl' iposolfiti con acido cloridrico, si rende alcalino con ammoniaca, si acidifica con acido acetico, si separa per filtrazione una sostanza bruna resinosa che si precipita e si estrae il liquido molte volte con etere. L'acido che resta dallo svaporamento del solvente è mescolato con una sostanza solforata, anch'essa di natura acida, e difficile a separare: vi si riesce invero dopo numerosissime cristallizzazioni dall'acool ordinario, nel quale l'acido bromoamidotoluico non è molto solubile a freddo e lo è tanto meno quanto più è puro; ma questa lunga serie di cristallizzazioni cagiona rilevanti perdite di sostanza. È perciò che al metodo di riduzione sopra indicato è da preferire il seguente con solfato ferroso, abbenchè il rendimento in amido-acido sia ancora lontano dal teorico.

Gr. 10 di acido bromonitrotoluico si disciolgono in acqua ed ecccesso di ammoniaca, si aggiunge poco a poco una soluzione di gr. 64 di solfato ferroso cristallizzato e si riscalda a bagno maria; si separa per filtrazione l'ossido ferrico, si acidifica con acido acetico, si lascia in riposo qualche ora, si filtra nuovamente per allontanare un po' di sostanza bruna che l'aggiunta dell'acido acetico fa precipitare, e si estrae il liquido quindici o sedici volte con etere aggiungendo di tanto in tanto un po' d'acido acetico. Si ottengono così, per distillazione del solvente, gr. 6 di acido grezzo che basta cristallizzare una o due volte dall'alcool ordinario.

gr. 0,1710 di sostanza diedero gr. 0,1399 di bromuro d'argento; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8BrNO_2$
Bromo	34,79	34,78

Digitized by Google

L' acido *o*-bromo-*m*-amidotoluico è poco solubile nell' acqua e nell'etere, discretamente nell'alcool alla temperatura ordinaria e pochissimo nel cloroformio e negli eteri di petrolio ; dall'alcool bollente si deposita in laminette anisotrope molto probabilmente monocline, fusibili a 186 - 187°; quello preparato per mezzo del solfuro ammonico è di color giallognolo, quello che si ottiene col solfato ferroso tende al bruno.

Acido p-dibromo-p-toluico.

$$C_6H_2\begin{cases} COOH & (1) \\ Br & (2) \\ Br & (5) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$$

Si scioglie l'acido bromoamidoluico in poco alcool, si aggiunge una soluzione alcoolica di anidride nitrosa e poi tanto etere sino a che comincia a formarsi un precipitato; dopo pochi minuti si separa il diazoamidocomposto allo stato di una polvere cristallina, biancastra, pesante , che si lava diverse volte per decantazione con etere, si tratta con soluzione satura a 0° di acido bromidrico nel quale tosto si discioglie e si riscalda leggermente con che va separandosi il dibromoacido sotto forma di polvere bianchissima : infine si porta all'ebollizione, si scaccia la più gran parte dell'acido bromidrico. si aggiunge acqua e si cristallizza la sostanza insolubile dalla benzina bollente.

gr. 0,2478 di sostanza diedero gr. 0,3179 di bromuro d'argento; cioè su cento parti :

	Trovato	Calcolato per $C_8H_6Br_2O_2$
Bromo	54,59	54,42

Quest'acido dibromotoluico è solubile nell' alcool e nell'etere, poco nel cloroformio a freddo e pochissimo nella benzina alla temperatura ordinaria, mentre si scioglie discretamente nella bollente. Per raffreddamento della soluzione benzinica non molto concentrata si deposita in cristalli prismatici, corti, giallognoli, mentre che se la soluzione è molto concentrata si separa in lunghi aghi incolori; si fonde a 200 - 201°.

L'*etere etilico*, preparato eterificando l'acido con acido clori-

Digitized by Google

drico, si deposita da un miscuglio di acqua ed alcool in aghetti incolori, sottili, fusibili a 49°.

Se i due atomi di bromo, come si dovrebbe ammettere in conseguenza delle esperienze avanti descritte, si trovano in posizione para, quest'acido bibromotoluico deve essere identico con quello preparato da Schultz (1) per ossidazione del *p*-bibromo-*p*-xilene che, secondo l'A., si fonde a 195° e il cui etere etilico è fusibile a 49°. I pochi gradi di differenza nel punto di fusione dell'acido possono provenire o dalla diversa purezza della sostanza o da differenza nei termometri: ciò malgrado abbiamo stimato opportuno togliere ogni dubbio sulla costituzione del nostro acido trasformandolo nel bibromotereftalico onde vedere se si ottiene il medesimo che Schultz ebbe dal suo acido dibromotoluico, cioè l'acido *p*- dibromotereftalico di Claus e Wimmel.

L'ossidazione l'abbiamo eseguita in soluzione leggermente alcalina con una volta e mezza circa la quantità calcolata di permanganato potassico : l' acido dibromotereftalico fu purificato facendolo prima bollire con benzina onde asportare qualche traccia di acido dibromotoluico restato eventualmente inalterato, e cristallizzandolo poscia da un miscuglio di acqua e alcool o dall'acqua, da dove si deposita per raffreddamento in lamine o in cristalli aciculari a seconda della concentrazione della soluzione. Si scioglie pochissimo nell'acqua fredda , poco nella bollente, bene nell'alcool e nell'etere, ed è insolubile nella benzina anche bollente. Si fonde a 316 - 317° in un liquido bruno sublimandosi parzialmente, e per raffreddamento l'acido fuso si rapprende in una massa cristallina che si fonde poi nuovamente a 316 - 317°.

Tutti questi caretteri , meno il punto di fusione , coincidono con quelli dati da Claus e Wimmel (2) per l' acido da loro ottenuto ossidando il *p*-dibromocimene; in quanto al comportamento verso il calore dicono gli autori che il loro acido non si fonde ancora a 320° ma sembra che si fonda a temperatura più elevata con parziale decomposizione accompagnata da sublimazione. Noi abbiamo preparato l'acido *p*-dibromotereftalico col metodo di Claus (3) scaldando cioè per otto ore il *p*-dibromocimene con acido nitrico della densità 1,12 in tubi chiusi, alla temperatura di 180° ed abbiamo constatato che si fonde abbrunandosi a 315-316° e sublimandosi

(1) Berichte 1885, XVIII, 1762.
(2) Berichte 1880, XIII, 904.
(3) J. prak. Chemie 1888, **37** 14.

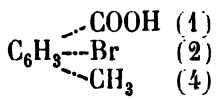
Digitized by Google

in parte, che per raffreddamento la sostanza fusa sirapprende in massa cristallina che si fonde nuovamente a 315-316°, e che anche la parte sublimata è acido dibromotereftalico inalterato poichè si fonde anch'essa a 315-316°.

Il nostro acido dibromotereftalico è dunque identico con quello di Claus e Wimmel che si fonde alla stessa temperatura. A maggior conferma di questa identità abbiamo preparato l'etere etilico: si fonde a 124-125° e Schultz dà 121° come punto di fusione di quello corrispondente all' acido di C. e W.

Il fatto che gli acidi dibromotereftalico e dibromotoluico da noi ottenuti contengono i due atomi di bromo in posizione para, conferma a un tempo la formola di struttura dell'acido bromonitrotoluico, stabilita già precedentemente per mezzo della nitrotoluidina, e quella della nitrotoluidina stessa.

Acido ortobromoparatoluico.



Si decompone con alcool bollente l'acido diazoamidobromotoluico preparato nel modo avanti descritto, si svapora il liquido, si aggiunge acqua, si scioglie l'acido precipitatosi nell'ammoniaca, si riprecipita con acido cloridrico e si scioglie a caldo negli eteri di petrolio (porzioni bollenti a 50-80°) nei quali è pochissimo solubile: per raffreddamento si deposita l'acido bromotoluico che si cristallizza poi dall'acqua, mentre negli eteri di petrolio resta disciolta piccola quantità di una sostanza fusibile a 116 - 117° che non fu ulteriormente esaminata.

gr. 0,2941 di sostanza diedero gr. 0,2570, di bromuro d'argento; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7BrO_2$
Bromo	37,19	37,21

L'acido ortobromotoluico si presenta in aghetti sottili incolori fusibili a 140 - 141°; si scioglie molto nell'alcool, etere e benzina; poco negli eteri di petrolio bollenti e pochissimo nei freddi; anche poco si scioglie nell'acqua fredda, meglio nella calda.

Digitized by Google

Trovandosi evidentemente l'atomo di bromo al posto orto relativamente al carbossile, non si possono avere dei dubbi sulla costituzione di quest'acido il quale va considerato come ortobromoparatoluico ed era sin'ora sconosciuto. In verità Kelbe e Koschnitzky (1) ossidando con acido nitrico un bromocimene ottenuto da un acido bromocimensolforico, ebbero un acido fusibile a 196° che ritennero come ortobromotoluico poichè il metaderivato si fonde a 203-204°; noi, in una nota alla nostra memoria avanti citata (2), osservammo che l'acido da K. e K. ottenuto non era ortobromotoluico ma acido bromonitrotoluico (p. f. 199-200°) se il bromocimene è identico con quello che si prepara dal timol, o acido metabromotoluico impuro (p. f. 203-204°) se il loro bromocimene è identico con quello che si ha direttamente dal cimene; sarebbe bastata un' analisi o semplicemente una ricerca qualitativa dell'azoto, per decidere la questione. Intanto nella seconda edizione dell'autorevole trattato di Beilstein è descritto l'acido di K. e K. come ortobromotoluico senza che vi sia fatta menzione della nostra osservazione.

Clorocimene dal timol

(*parapropilmetaclorotoluene*)

Nella memoria diverse volte citata (3) abbiamo riferito sull'ossidazione del clorocimene dal timol con acido nitrico della densità 1,24 e 1,29 nella quale si ottengono acido metaclorocuminico, acido ortocloroparatoluico ed acido cloroterftalico, anzi di quest'ultimo abbiamo appena fatta menzione perchè, avendolo avuto in piccola quantità, non potemmo analizzarlo e caratterizzarlo.

In seguito alla pubblicazione di quella memoria abbiamo ossidato il clorocimene dal timol con acido nitrico a 1,39. Si fanno bollire per un giorno in apparecchio a ricadere gr. 10 del clorocimene con gr. 150 dell'acido, si aggiunge acqua, si tratta con carbonato sodico la sostanza precipitata, si agita con etere per asportare una parte oleosa che resta indisciolta e che è il miscuglio fusibile a 80 - 100° dei due dinitroclorocimeni del quale è stato parlato in altro luogo (V. questo fascicolo p. 293) e si precipita con acido cloridrico: il precipitato disseccato si tratta con benzina bol-

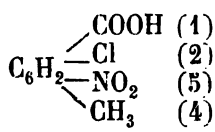
(1) Berichte 1886, XIX, 1730.
(2) Gazz. chim. 1886, XVI, 294.
(3) Gazz. chim. 1886, XVI, 287.

Digitized by Google

lente nella quale si scioglie l'acido cloronitrotoluico e resta indisciolto il cloroterftalico.

Da gr. 10 di clorocimene si ottengono gr. 5 di acido cloronitrotoluico, piccola quantità di acido cloroterftalico, gr. 3 di dinitroclorocimeni e tracce appena apprezzabili di acido clorocuminico che resta sciolto nella benzina.

Acido cloronitrotoluico.



L'acido cloronitrotoluico si prepara nel modo sopra detto; si ottiene anche ossidando con acido nitrico a 1,39 il cloronitrocimene (V. questo fascicolo p. 293); si purifica cristallizzandolo un pajo di volte dalla benzina.

gr. 0,2375 di sostanza diedero gr. 0,3895 di anidride carbonica e gr. 0,0628 di acqua; cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_6NO_4Cl$
Carbonio	44,72	44,54
Idrogeno	2,93	2,78

L'acido cloronitrotoluico è in aghi appiattiti leggermente giallognoli; si fonde a 180-181°. È insolubile nell'acqua si scioglie nell'alcool e nell' etere , poco nella benzina fredda e abbastanza nella bollente.

La sua formola di struttura , per quanto riguarda il gruppo NO_2, non è sperimentalmente dimostrata , ma l'analogia fa apparire molto probabile una costituzione corrispondente a quella dell'acido bromonitrotoluico ottenuto nelle identiche condizioni.

Il *sale di bario*, ottenuto facendo bollire l'acido con acqua e carbonato di bario, è in aghi leggermente giallastri, sottili e leggeri, solubili nell'acqua; contiene $3\,^1/_2$ molecole di acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,4054 di sale disseccato all' aria perdettero a 130° gr. 0,0406 di acqua e diedero gr. 0,1471 di solfato di bario.

II. gr. 0,8020 di sale disseccato all' aria perdettero a 130° gr. 0,0815 di acqua.

Digitized by Google

III. gr. 0,4106 di sale disseccato all'aria diedero gr. 0,1501 di solfato di bario.

Cioè su cento parti.

	I	II	Trovato III	Calcolato per $(C_8H_5NO_4Cl)_2Ba+3^1/_2H_2O$
Acqua	10,01	10,16	—	10,01
Bario	21,33	—	21,48	21,78

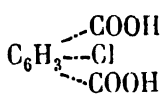
Il *sale di magnesio*, preparato in modo analogo al precedente, è in grandi tavole giallognole, solubile nell'acqua, cristallizza con 8 molecole di acqua.

Gr. 0,7983 di sale disseccato all' aria perdettero a 130° gr. 0,1918 di acqua e diedero gr. 0,1620 di solfato di magnesio.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_8H_5NO_4Cl)_2Mg+8H_2O$
Acqua	24,03	24,12
Magnesio	4,05	4,05

Acido clorotereftalico.



Non si riesce a purificare per cristallizzazione l'acido clorotereftalico preparato nel modo anzidetto: conviene invece trasformarlo nell' etere metilico, saponificare questo e poi cristallizzare l'acido dell'acqua alcoolica.

È una polvere bianca, costituita da aghi microscopici, fusibile a 300°, è quasi insolubile nell'acqua, insolubile nella benzina, si scioglie nell'alcool e nell'etere.

L'*etere metilico*, ottenuto eterificando l'acido con acido cloridrico, si deposita dall' acqua alcoolica in aghi bianchi fusibili a 59 - 60°.

Gr. 0,4150 di sostanza diedero gr. 0,7997 di anidride carbonica e gr. 0,1525 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9O_4Cl$
Carbonio	52,55	52,51
Idrogeno	4,07	3,93

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Agosto 1888.

Digitized by Google

Ricerche sopra alcuni acidi amidosolfonici

di G. PELLIZZARI e V. MATTEUCCI

Molti derivati furono ottenuti dagli acidi amidati, sostituendo all'idrogeno amminico radicali acidi ; ed anche uno di noi portò un contributo alla conoscenza di questi composti, descrivendo una lunga serie di acidi complessi derivanti dall'acido amidobenzoico (1)

Composti simili provenienti dagli acidi amidosolfonici, non se ne conoscono che due; cioè l'acido taurocolico , non ancora ottenuto per sintesi, e l'acido uramidoisetionico di Salkowski (2). Le nostre ricerche si riferiscono appunto allo studio di acidi complessi amidosolfonici.

Come già era stato fatto per l'acido amidobenzoico, tentammo di fare reagire gli acidi amidosolfonici colle anidridi, eteri salini, amidi o acidi liberi. Ma per quanto si cercassero le condizioni più favorevoli alla reazione non si ebbe mai nessun resultato soddisfacente. Gli acidi solfonici adoperati furono il solfanilico , il naftionico e la taurina. Mentre però questi acidi liberi non sono capaci di reagire, si ottengono invece facilmente dei derivati adoperando i loro sali alcalini. Che l'idrogeno amminico degli acidi solfonici non si presti alle reazioni altro che quando l'acido è salificato apparisce anche da altre ricerche. Infatti il Prof. U. Schiff nella sua seconda memoria sopra le basi coloranti del furfurol (3) dice che questo corpo non si unisce direttamente all'acido solfanilico, ma si ottiene invece un composto, aggiungendo al furfurolo il cloridrato d'anilina e il solfanilato sodico. Nel tempo poi che noi eravamo occupati in questo lavoro, comparve una nota di E. Cahn e M. Lange sull'azione delle aldeidi sopra gli acidi amidosolfonici (4). Essi ottennero composti paragonabili a quelli che si ottengono cogli acidi amidati; adoprando però i sali alcalini. Gli autori non dicono esplicitamente che gli acidi liberi non agiscono colle

(1) *G. Pellizzari* Derivati amidobenzoici di alcuni acidi monobasici, ossiacidi e bibasici. *Gazz. chim.* 1885, p. 547 e 555.

(2) Ber. VI, p. 744 e 1192.

(3) *Gazzetta Chimica* – 1887, pag. 329.

(4) Ber. XX, p. 2001.

Digitized by Google

aldeidi; ma è probabile che sia così, perchè altrimenti non vi sarebbe stato bisogno di ricorrere ai loro sali.

La spiegazione di questi fatti sta senza dubbio nell' influenza prevalentemente acida del residuo solforico; talchè le funzioni basiche del gruppo NH_2 sono completamente neutralizzate, come se si trattasse di un sale e quindi nessuna delle reazioni caratteristiche dell'idrogeno amminico avviene. Quando però con una base si satura il gruppo solfonico, allora perdendo la molecola le sue qualità eminentemente acide, ricompariscono quelle basiche del gruppo NH_2 e si possono così ottenere gli stessi derivati, che si ottengono cogli acidi amidati ordinari. In questo modo però noi siamo arrivati ai sali di questi acidi complessi, i quali sono composti assai stabili. Da questi sali, tentando coi mezzi più acconci di ottenere l'acido libero, non siamo riusciti ad avere che i prodotti di sdoppiamento.

I. — Derivati dell'acido solfanilico

Ftalimidofenilsolfato sodico. $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} NC_6H_4SO_3Na$

Quantità equimolecolari di solfanilato sodico disseccato e di anidride ftalica, intimamente mescolate, vennero scaldate in un palloncino a bagno di acido solforico. Sopra 150° comincia lo svolgimento di acqua, che continua inalzando la temperatura fino a 250° La massa dapprima si rammollisce, rigonfia e poi solidifica in un prodotto bianco polverulento. Si scioglie nell'acqua bollente e per raffreddamento si separa in mammelloni bianchi, formati da aghi sottilissimi di splendore serico. Si raccolgono alla tromba e si purificano per successive cristallizzazioni. All'analisi dette i seguenti resultati:

I. gr. 0,708 di sostanza dettero gr. 0,151 SO_4Na_2 corrispondenti a gr. 0,0496 di Na.

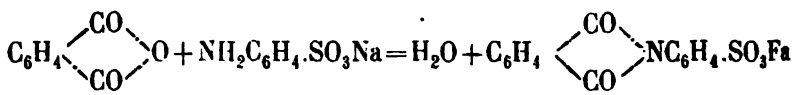
II. gr. 0,5178 di sostanza ossidata con acido nitrico e clorato potassico dette gr. 0,358 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,049167 di S.

E sopra 100 parti.

	Trovato		calcolato
	I.	II.	
Na =	7,07	—	7,07
S =	—	9,40	9,84

Digitized by Google

Il composto era dunque ftalimidofenilsolfato sodico formatosi a seconda della seguente equazione:



Questo sale è solubilissimo nell'acqua calda; assai meno nella fredda e quando cristallizza riempie tutta la massa.

Ftalimidofenilsolfato ammonico $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4SO_3NH_4$ fu preparato direttamente col solfanilato ammonico e anidride ftalica. La reazione si compie a 180°. Il prodotto bianco ottenuto si scioglie in poca acqua, da cui si separa in prismetti bianchi trasparenti. Si purifica cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool.

Gr. 0,4162 di sostanza dettero 32.3 cc. d'azoto a 12°.5 e 753 mm. corrispondenti a 30,59 cc. 0° e 760 mm. = gr. 0,03843 N.

E sopra 100 parti

	trovato	calcolato
N =	9,20	8,85

Il Ftalamidofenilsolfato baritico $(C_6H_4(CO)_2NC_6H_4.SO_3)_2Ba$ si ottiene per doppia decomposizione di una soluzione concentrata di sale sodico e cloruro baritico. Dall'acqua bollente si separa in cristalli bianchi splendenti aggruppati concentricamente. È pochissimo solubile nell'alcool.

Gr. 0,3258 dettero gr. 0,1016 di SO_4Ba corrrispondenti a gr. 0,05974 di Ba e quindi sopra 100 parti

	trovato	calcolato
Ba =	18,34	18.49

Dai sali dell'acido ftalimidofenilsolfonico non fu possibile avere l'acido libero. Quando il sale sodico in soluzione acquosa si tratta con acido solforico anche concentrato il composto non si altera e cristallizza dal liquido acido in cui e poco solubile. Se si scalda la soluzione acida, allora si separa acido solfanilico e acido ftalico. Anche il sale di bario colla quantità calcolata di acido solforico o il sale di piombo coll'acido solfidrico non danno l'acido libero, ma i suoi componenti. Egualmente si comportano i sali di tutti gli altri acidi che descriveremo in seguito.

Digitized by Google

Ammoniaca e ftalimidofenilsolfato sodico

Sciogliendo a leggero calore il sale sodico nell'ammoniaca acquosa-alcoolica e poi lasciando evaporare spontaneamente l'alcool in un vetro d'orologio, si formano dei cristalli aciculari fus. a 229-230° di ftalimide; mentre nel liquido acquoso rimane il solfanilato sodico. Dunque il composto non si apre per dare il sale dell'acido ftalamico sostituito

$$C_6H_4\begin{cases} CO.NHC_6H_4.SO_3H. \\ CO_2H \end{cases}$$

ma si sdoppia identicamente a quanto ebbe ad osservare il prof. A. Piutti per l'acido ftalamidobenzoico

$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NC_6H_4.SO_3Na + N_3H = C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NH + NH_2.C_6H_4.SO_3Na$$

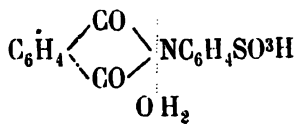
Acido solforico e fenilftalimide

Trattando la fenilftalimide con acido solforico si poteva sperare di ottenere un derivato solfonico che fosse o l'acido ftalimidofenilsolfonico od un suo isomero. La reazione fu fatta sciogliendo in 50 cc. di acido solforico fumante gr. 20 di ftalimide e riscaldando il liquido a b. m. per 20 ore. Il liquido si fece scuro sublimando alle pareti del matraccio un poco di anidride ftalica. Il liquido dopo raffreddamento fu trattato con acqna ghiaccia evitando, per quanto era possibile, il riscaldamento. Dapprima si separò una sostanza bianca, che poi si ridisciolse. La soluzione fu saturata con carbonato baritico e poi dopo filtrazione fu evaporato il liquido fino a secchezza per ottenere il sale baritico dell'acido organico. Non si ebbe però un sale unico, ma ftalato e solfanilato baritico. Da ciò si vede come in quelle condizioni l'acido solforico attachi solamente il residue dell'anilina dando forse in una prima fase l'acido ftalimidofenilsolfonico.

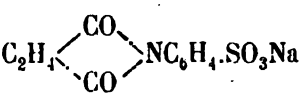
$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NC_6H_5 + SO_4H_2 = C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NC_6H_4.SO_3H + H_2O.$$

Digitized by Google

Il quale subito si scinde in anidride ftalica e acido solfanilico



desumendo ciò da quella quantità di anidride ftalica che sublima sul collo del matraccio durante la reazione. Abbiamo fatto agire sulla fenilftalimide il bisolfato potassico, sperando di ottenere così il ftalimidofenilsolfato potassico; ma non si ebbe nessuna reazione.

Succinimidofenilsolfato sodico 

La reazione si fa come per il derivato ftalico. A 140° la massa elimina acqua e inalzando la temperatura 170° per mezz'ora tutto solidifica. Il prodotto fu sciolto in poca acqua bollente e quando il liquido era ancora caldo fu aggiunto una doppia quantità di alcool caldo. Nel raffreddamento il liquido depone dei cristallini bianchi riuniti in piccole masse concentriche. Questa sostanza fu purificata cristallizzandola dall'acqua e alcool.

L'analisi condusse alla formola del succinimidofenilsolfato sodico.

I. gr. 0,2712 dettero gr. 0,0682 di SO_4Na_2 corrispondenti a gr. 0,02209 di Na.

II. gr. 0,5434 dettero gr. 0,445 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,06111 di S.

E in parti centesimali

	trovato I.	trovato II.	calcolato
Na =	8,14	—	8,38
S =	—	11,24	11,55

Questo sale è molto solubile nell'acqua anche a freddo, discretamente nell'alcool bollente. Per doppia decomposizione si ottengono facilmente altri sali. Trattando una soluzione concentrata di sale sodico col cloruro baritico, precipita un corpo che è

Succinimidofenilsolfato baritico $(C_2H_4(CO)_2NC_6H_4SO_3)_2$ Ba :

Digitized by Google

gr. 0,311 di questo composto dettero gr. 0,1142 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,06715 di Ba e quindi

	trovato %	calcolato
Ba =	21,58	21,24

È un sale assai solubile nell'acqua e per farne cristallizzare la maggior parte occorre aggiungere dell'alcool alla soluzione acquosa e calda ; si ottiene così in cristallini aghiformi bianchi finissimi.

Urea e solfurea con solfanilato sodico.

Sopra una molecola di urea potrebbero agire una o due molecole di acido solfanilico dando, per eliminazione di ammoniaca, i due acidi

I. $CO\begin{cases} NH_2 \\ NHC_6H_4.SO_3H \end{cases}$ e II. $CO\begin{cases} NHC_6H_4.SO_3H \\ NHC_6H_4.SO_3H \end{cases}$

e similmente colla solfurea. In questo caso sviluppandosi ammoniaca speravamo che anche l' acido solfanilico libero avrebbe agito. Però fatta la reazione, mentre si sentiva forte odore di ammoniaca, l'acido solfanalico si ritrovò inalterato. Anche in questo caso occorre adoprare il sale sodico. La reazione tanto coll' urea come colla solfurea si compie scaldando per due ore circa a 190°-200°. Sciogliendo il prodotto nell'acqua ed aggiungendo alcool si ebbero i due sali corrispondenti alla formula I. Così ottenuti non sono di facile purificazione e ad essi molto meglio si può arrivare per mezzo dell'azione del cianato o del solfocianato alcalino sopra l'acido solfanilico. I composti corrispondenti alla formola II non furono ottenuti :

Carbamidofenilsolfato potassico $CO\begin{cases} NHC_6H_4.SO_3H. \\ NH_2 \end{cases}$

Quantità equimolecolari di cianato potassico e acido solfanilico furono sciolte a caldo in poca acqua e dopo un'ebollizione di pochi minuti, fu evaporato il liquido a b. m. fino a secchezza. Il prodotto sciolto in poca acqua cristallizza in squamette madreper-

Digitized by Google

lacee bianche. A causa della sua grande solubilità nell'acqua è meglio purificarlo dall'alcool acquoso.

I. gr. 0,2668 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,0908 di SO_4K_2 corrispondenti a gr. 0,0407 di K.

II. gr. 0,5304 dettero grammi 0,480 di SO_4Ba corrispondenti gr. 0,06592 di S.

E in parti centesimali

	trovato		calcolato
	I.	II.	
K =	15,25	—	15,35
S =	—	12,43	12,93

Tiocarbamidofenilsolfato potassico $CS\begin{cases} NHC_6H_4.SO_3K \\ NH_2 \end{cases}$

Questo composto si ottiene come il precedente, però la reazione essendo più lenta a completarsi è più utile riscaldare la mescolanza di solfocianato potassico e acido solfanilico in un palloncino a bagno di acido solforico. A 110-115° la massa fonde e portata a 140° per mezz'ora si solidifica. Il prodotto polverizzato fu sciolto in poca acqua e quindi aggiunto alcol pure caldo. Nel raffreddamento della soluzione si deposero dei finissimi cristalli bianchi aggruppati in masse sferiche. Furono purificati cristallizzandoli dall'acqua e alcool. L'analisi dette i seguenti resultati.

I. gr. 0,280 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,0904 di SO_4K_2 corrispondenti a gr. 0,04052 di K.

II. gr. 0,5374 dettero gr. 0,9199 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,12632 di S

	trovato		calcolato
	I.	II.	
K =	14,44	—	14,44
S =	—	23,50	23,70

Questi sali di acidi instabili derivati dall'acido solfanilico danno la nota reazione di Griess col cloridrato di naftilamina e nitrato potassico, come fa l'acido solfanilico. La colarazione rossa però avviene con un certo ritardo e vista la facile decomposizione di que-

Digitized by Google

ste sostanze è ragionevole il supporre che essa sia solo dovuto a dell'acido solfanilico che si libera.

II. — Derivati dell'acido α naftilaminsolfonico (*ac. naftionico di Piria*)

Ftalimidonaftilsofato potassico $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_{10}H_6SO_3K,3H_2O$

Le quantità calcolate di naftionato potassico e anidride ftalica, si triturano e mescolate intimamente si riscaldano a 150-160° per due ore. La massa dapprima si rammolisce un poco, poi comincia l'eliminazione di acqua e tutto si rapprende in una massa bianca dura. Si scioglie in acqua calda e si filtra per separare delle piccole quantità di acido naftationico libero. Il liquido filtrato è colorato in rosso; evaporato e lasciato in riposo separa dopo qualche tempo una sostanza bianca in piccoli aghetti lucenti che riempiono tutto il liquido. Si raccolgono alla tromba lavandoli con poca acqua e poi coll'alcool. Si purificano cristallizzandoli ancora una volta dall'acqua.

gr. 1,117 di sostanza seccata all'aria persero a 110° gr. 0,1360 di H_2O :

	trovato %	calcolato per $3H_2O$
H_2O =	12,17	12,15

I. gr. 0,425 di sostanza anidra dettero gr. 0,1384 di SO_4K_2 corrispondenti a gr. 0,03998 di K.

II. gr. 0,5354 dettero grammi 0,310 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,04257 di S.

E sopra 100 parti

	trovato I.	trovato II.	calcolato
K =	9,40	—	9,96
S =	—	7,95	8,18

Succinimidonaftilsolfato potassico $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_{10}H_6SO_3K,2H_2O.$

La miscela di acido succinico e naftionato potassico fu scaldata

Digitized by Google

gradatamente fino circa a 170° avendo cura di non oltrepassare questa temperatura. La massa dapprima fonde poi rigonfia, svolgendo acqua, e si fa nuovamente solida. Oltrepassando i 170° la reazione dà α naftilsuccinimide come diremo più avanti. Il prodotto della reazione fu sciolto in acqua e dopo filtrazione fu evaporata la maggior parte del solvente: cristallizza allora il succinimidonaftilsolfato potassico in piccoli aghetti bianchi. Si purifica sciogliendolo a caldo nell'alcool acquoso.

Gr. 0,551 di sostanza seccata all'aria persero a 120° gr. 0,0514 di HO_2

trovato %	calcolato per $2H_2O$
H_2O = 9,34	9,48

Gr. 0,4996 di sostanza anidra dettero gr. 0,1296 di SO_4K_2 corrispondenti a gr. 0,05809 di K.

trovato %	calcolato
K. = 11,62	11,37.

In generale i sali di quest'acido succinimidonaftilsolfonico sono assai solubili nell'acqua; quello di bario cristallizza in piccoli aghetti bianchi opachi, quello di piombo in prismetti lucenti agglomerati in piccoli mammelloni.

III. — Naftilsuccinimidi e acidi naftilsuccinamici.

Le due naftilamine possono dare coll'acido succinico i composti corrispondenti a quelli ottenuti dal Piutti coll'anidride ftalica (1). Nell'azione del naftionato potassico sull'acido succinico avendo ottenuto uno di questi corpi abbiamo creduto utile di preparare anche gli altri.

α *Naftilsuccinimide* $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_{10}H_7$

Mescolando naftionato potassico e acido succinico come per la formazione del succinimidonaftilsolfato potassico, ma riscaldando la massa per mezz'ora a 200°, invece che arrestarsi a 170°, si ha un prodotto liquido, scuro che solidifica per raffreddamento. Trat-

(1) *Gazz. chimica* 1885, p. 479.

Digitized by Google

tato con acqua si disagrega sciogliendosi del solfato acido di potassio. La parte insolubile in acqua fredda fu sciolta in alcool e quindi ricristallizzata dall' acqua bollente. Si ottiene così in cristalli bianchi splendenti fusibili a 153°, distillabili senza decomposizione. La sostanza è α naftilsuccinimide come lo dimostra l'analisi:

gr. 0,2686 dettero gr. 0,7324 di CO_2 e gr. 0,1196 di H_2O.

E sopra 100 parti

	trovato	calcolato
C	= 74.36	74,66
H	= 4,96	4,88.

La reazione avvenuta può esprimersi colla seguente equazione

$$C_2H_4\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}+NH_2C_{10}H_6SO_3K=C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NC_{10}H_7+SO_3KH+H_2O.$$

Prendendo acido succinico e acido naftionico la reazione avviene lo stesso, ma l'acido solforico libero che si forma a quella temperatura, attacca in parte il prodotto sviluppando gas solforoso. La α naftilsuccinimide identica alla nostra fu ottenuta da Hanemann (Ber. X, 1713) per l'azione diretta della naftilamina sull'acido succinico.

Acido α naftilsuccinamico $C_2H_4\begin{matrix}CO_2H\\NHC_{10}H_7\end{matrix}$

La α naftilsuccinimide non si scioglie a freddo nella potassa, mentre a caldo assimila una molecola d'acqua formando naftilsuccinamato potassico. Saturando la soluzione coll'acido cloridrico precipita l'acido libero, il quale raccolto lavato e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi appiattiti, lucenti, fus. a 171°.

Gr. 0,293 dettero 15 cc. d'azoto a 9° e 750 mm. corrispondenti cc. 14,32 a 0° e 760 mm = gr. 0,01798 N.

trovato %	calcolato
N = 6,09	5,78.

Quest'acido è molto solubile nell'alcool, nella benzina e nell'acido acetico. Dall'acqua bollente si depone in squamette di splendore argenteo. Forma dei sali poco solubili coll'argento, bario e

Digitized by Google

rame. Bollito colla potassa si sdoppia nei suoi costituenti. Scaldato al disopra del suo punto di fusione perde una molecola d'acqua e ritorna naftilsuccinimide.

β *Naftilsuccinimide.*

Acido succinico e β naftilamina nelle quantità volute furono scaldati in un palloncino. A 100° la massa è fusa e alquanto scura, continuando il riscaldamento fino a 200° e mantenendola per qualche tempo, si compie la reazione eliminandosi acqua. Il prodotto raffreddato si presenta come una massa grigiastra cristallina. Fu polverizzato e quindi sciolto e cristallizzato dall' alcool. Così si ottiene la β naftilsuccinimide in aghi bianchi, lunghi, fus. a 180°.

Gr. 0,2526 dettero gr. 0,6958 di CO_2 e gr. 0,1140 di H_2O

	trovato %	calcolato
C =	74,33	74,66
H =	5,01	4,88

Questa sostanza è pochissimo solubile in acqua discretamente nell'alcool, nella benzina e nell'acido acetico. Bollita cogli acidi si sdoppia. Colla potassa a caldo forma il sale potassico dell'

Acido β *naftilsuccinamico*,

il quale si precipita acidificando la soluzione alcalina. Raccolto, lavato e cristallizzato dall'alcool, si presenta in cristallini bianchi che a 190-192° perdono una molecola d'acqua, dando nuovamente la β naftilsuccinimide. È poco solubile in acqua, etere e benzina molto nell'alcool. Sciolto in ammoniaca e aggiunto nitrato d'argento precipita il *naftilsuccinamato argentico* $C_{10}H_7NHCOC_2H_4CO_2Ag$, bianco polverulento.

Gr. 0,766 di questo sale dettero gr. 0,2486 di Ag

	trovato %	calcolato
Ag =	32,45	32,53

IV. — Derivati della Taurina

La taurina come ebbe già ad osservare Drechsel, non agisce sull'anidride ftalica; mentre invece si ha un prodotto adoprando

Digitized by Google

il suo sale potassico. Questo fu ottenuto sciogliendo in poca acqua la taurina insieme alla quantità calcolata di potassa e quindi tirando a secco a b. m.

Ftalimidoisetionato potassico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NC_2H_4SO_3K, \frac{1}{2}H_2O$

Il sale potassico della taurina fu rapidamente polverizzato in un mortaio procurando che non attirasse acqua, quindi mescolato all'anidride ftalica e scaldati a 160° per circa un'ora. Già a 140° la massa comincia a fondere rigonfiandosi per svolgimento di vapor d'acqua, poi tutto solidifica in un prodotto bianco. Fu disciolto in acqua calda, filtrato che per raffreddamento si separò in bei cristalli bianchi trasparenti, che vennero purificati cristallizzandoli ripetute volte dall'acqua. Quando è puro non dà nessun precipitato coll'acetato di piombo. I cristalli messi a 100° perdono acqua diventando opachi.

I. gr. 0, 4682 di sostanza seccata all'aria persero a 100° gr. 0,0146 di H_2O.

II. gr. 0,4636 persero gr. 0,0145 di H_2O

	trovato %		calcolato
	I.	II.	
H_2O =	3,11	2,91	2,89.

Gr. 0,4536 di sostanza anidra dettero gr. 0,1322 di SO_4K_2 corrispondenti a gr. 0,05929 di K.

	trovato %	calcolato
K =	13,06	13,31

In generale i sali dell'acido ftalimidoisetionico sono molto solubili.

Una certa quantità di sale potassico anidro fu scaldato a 130° in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica. La parte che rimase indisciolta fu riconosciuta per il sale potassico della taurina, mentre la soluzione alcoolica dette per evaporazione della ftalimide. Anche in questo caso la reazione avvenuta era la seguente:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NC_2H_4SO_3K + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + NH_2C_2H_4SO_3K$$

Digitized by Google

Fondendo l'acido succinico col sale potassico della taurina si ottenne un prodotto; che cristallizzato dall'acqua si mostrava in cristalli bianchi lucenti, i quali, contenendo i due costituenti, non potevano essere che *succinimidoisetionato potassico*.

Il ftalimidoisetionato potasssico fu studiato cristallograficamente dal chiar. dott. L. Brugnatelli ; il quale gentilmente ci comunicava i seguenti resultati :

Sistema cristallino : Monoclino

$$a : b : c = 7{,}9077 : 1 : 2{,}5938$$
$$\beta = 60^\circ\, 42'$$

Forme osservate (100.) (001.) (110.) (111.)

Quasi tutti i cristalli presentano la combinazione di queste quattro forme.

I migliori cristalli diedero al goniometro i seguenti risultati.

	osservati	calcolati.
100 : 110	81°45′	*
100 : 111	71°22′	*
100 : 111	22°57′	*
001 : 111	63°10′	63° 0′
001 : 110	86° 7′	85°57′
100 : 001	61°50′	60°42′

La forte differenza tra il valore osservato ed il calcolato per l'angolo 100 : 001 dipende dall' essere la forma | 001 | sempre striata parallelamente all' ortodiagonale. I cristalli sono incolori e trasparenti. Sfaldatura perfetta secondo | 100 | . Il piano degli assi ottici é parallelo a | 010 | : la prima bisettrice è nell'angolo ottuso degli assi e fa con C un angolo di circa 34°; doppia rifrazione energica e positiva $\rho > V$.

Firenze, 16 Maggio 1882. – Istituto di Studi Superiori.

Digitized by Google

Colamide e ippuramide

di G. PELLIZZARI

Le esperienze, esposte in questa breve nota, fanno seguito alle mie ricerche intorno ad acidi amidati sostituiti (1).

Ammoniaca e Acido glicocolico

Acido glicocolico, preparato col metodo di Hüffner (2) e sciolto nell'alcool assoluto ammoniacale, fu riscaldato in tubi chiusi a 160°-170° per una giornata. Il prodotto è un liquido bianco, il quale, evaporato a b. m., abbandona una materia pastosa, che fu lavata con acqua e poi cristallizzata dall'alcool acquoso (1 p. alcool e 3 p. acqua). Si ottennero dei lunghi aghi setacei molto igroscopici, insolubili negli acidi e negli alcali, poco solubili nell'acqua bollente, molto nell' alcool e nell' etere. Fondono a 125° circa e danno la reazione di Pettenkoffer.

Gr. 0,2150 di sostanza dettero gr. 0,5562 di CO_2 e gr. 0,1942 di H_2O

E sopra 100 parti

trovato	calcolato $(C_{23}H_{39}O_3)CONH_2$
C = 70.55	70,76
H = 10.03	10,07.

Questo composto è l'amide colalica, identica a quella ottenuta da Hüffner coll' azione dell' ammoniaca sull' etere colalico, come potei verificare preparandola pure con questo mezzo. La reazione avvenuta è la seguente:

$$(C_{23}H_{39}O_3)CONHCH_2.CO_2H+NH_3=(C_{23}H_{39}O_3)CONH_2+NH_2.CH_2CO_2H.$$

L'acido ioglicocolico sembra comportasi coll'ammoniaca in un modo analogo. Ma le piccole quantità che si trovavano a mia di-

(1) Derivati dell'acido amidobenzoico, *Gazz. chim.* 1885, p. 547 e 555. Ricerche sopra acidi amidosolfonici, *Orosi*, 1888, p. 145.

(2) *Jur. für prak. Ch.* 19, p. 303.

Digitized by Google

sposizione non mi permisero di arrivare a prodotti puri. Colla dislisina e ammoniaca si ottiene un prodotto amorfo scuro da cui non mi fu possibile ricavare nessun composto caratterizzabile.

Ammoniaca e acido ippurico

Acido ippurico fu in tubo chiuso scaldato per 4 ore a 210-220° coll'ammoniaca alcoolica. Resultò un liquido colorato in rossiccio: evaporato lasciò una massa pastosa; la quale cedette all'acqua un poco di ippurato ammonico. Dopo trattamento coll'etere rimase una sostanza bianca cristallina, che venne cristallizzata dall'acqua bollente. Si depose da questa in aghi duri brillanti, fusibili a 183°; poco solubili a freddo in acqua, alcool ed etere. Le sue proprietà e l'analisi la fecero riconoscere per ippuramide.

Gr. 0,3066 di sostanza dettero 41,5 cc. d'azoto a 8°,5 e 743 mm. corrispondenti a 39,62 cc. a 0°, e 760mm = gr. 0,049418 N.

E sopra cento 100 parti

	trovato	calcolato
N =	16,11	15,72

Nell'etere si trova ancora un po' d'ippuramide che si può ottenere cristallizzata, separandola col vapor d'acqua da un poco di etere benzoico che pure si forma.

Altri 10 gr. di acido ippurico furono scaldati coll'ammoniaca alcoolica per 8 ore a 260°. Il prodotto era un liquido giallino; il quale evaporato a b. m., abbandonò una poltiglia, che fu prima lavata con acqua e poi estratta coll'etere. La soluzione acquosa conteneva un po' d'ippurato ammonico e glicocolla. Il residuo della soluzione eterea, distillato con vapore d'acqua fece passare nel distillato dell'etere benzoico. Nel matraccio rimase una massa semifluida, che poi lasciata a se depose dei cristalli, i quali spremuti fra carta bibula, cristallizzati dall'acqua bollente, si presentarono in forma di pagliette lucenti fusibili a 128°. Esse erano benzamide

Gr. 0,3172 di sostanza dettero 31,3 cc. d'azoto a 21° e 760 mm. corrispondenti a 29,06 cc. a 0° e 760 mm = gr. 0,0365 N.

	trovato %	calcolato
N =	11,54	11,57

Digitized by Google

Riassumendo dunque si manifestano tra acido ippurico, ammoniaca e alcool le seguenti reazioni. Verso 200°

$$\underset{\text{Acido ippurico}}{C_6H_5.CONH.CH_2CO_2H} + NH_3 = \underset{\text{ippuramide}}{C_6H_5.CO.NHCH_2.CO.NH_2} + H_2O$$

A più alta temperatura avviene lo sdoppiamento.

$$\underset{\text{ippuramide}}{C_6H_5CO.NHCH_2CONH_2} + NH_3 = \underset{\text{benzamide}}{C_6H_5CONH_2} + \underset{\text{glicocollamide}}{NH_2CH_2CONH_2}$$

La glicocollamide nel trattamento con acqua si scinde facilmente, come mostrò Heinz, (1) in ammoniaca e glicocolla.

La benzamide poi reagisce in parte sull'alcool

$$C_6H_5.CONH_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5.COOC_2H_5 + NH_3.$$

Difatti ottenni una discreta quantità di etere benzoico, scaldando una soluzione alcoolica di benzamide per 8 ore a 260°.

Tentativi per ottenere sinteticamente l'acido glicocolico mediante l'azione della glicocolla sull'amide colalica o sull'etere colalico, o l'acido ippurico coll'azione della glicocolla sulla benzamide non condussero a nessun resultato favorevole.

Firenze, Istituto di Studi Superiori — Giugno 1888.

Allossanbisolfiti di basi organiche

di G. PELLIZZARI

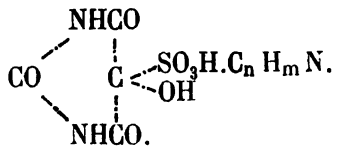
In una memoria sopra i composti dell'allossane colle amine aromatiche accennai (2) anche a composti che si formano coi bisolfiti delle basi organiche. Riferisco ora i resultati delle ricerche intraprese sopra queste sostanze.

L'allossane mediante uno dei suoi gruppi *CO* si comporta co-

(1) *Annalen*, 148, 190.
(2) *Gazz. Chim.* 1887.

Digitized by Google

me le aldeidi e gli acetoni ed addiziona quindi i bisolfiti alcalini. Wuth (1) nel 1858 descrisse i composti col potassio, sodio e ammonio, già prima ossservati da Gregory (1844). L'allossane, come il Professore. U. Schiff mostrò per varie aldeidi, (2) può dare composti anche coi bisolfiti delle basi organiche; ma, mentre le aldeidi e gli acetoni non si combinano che coi bisolfiti delle sole monamine primarie, per l'allossane invece ottenni i composti, oltre che colle amine primarie, anche colle secondarie e terziare, colle diamine, cogli acidi amidati, colle basi piridiniche e cogli alcaloidi naturali. La loro costituzione è espressa dalla formula.



Essi si formano con grandissima facilità versando una soluzione d'allossane nella soluzione acquosa della base satura di gas solforoso. Generalmente nella reazione si ha un leggero sviluppo di calore ed adoprando soluzioni sufficientemente concentrate i composti si separano allo stato cristallino. Questi allossanbisolfiti sono corpi assai stabili e si possono sciogliere nell'acqua calda per ricristallizzarli senza che si decompongano. Nella maggior parte dei casi formano dei bei cristalli ed alcuni di essi furono esaminati dal chiar. Dott. G. Bartalini; il quale mi comunicava alcuni dati cristallografici, riservandosi di pubblicare in seguito uno studio più completo sulle forme cristalline di queste sostanze e sulle loro proprietà ottiche. Alcuni composti in soluzione concentrata, dànno un siroppo nel quale, a poco a poco, si vanno formando dei centri cristallini, che poi aumentando riempiono tutto il liquido. Altre volte è occorso di aggiungere dell'alcool alla soluzione acquosa concentrata perchè si separasse il composto. Contengono spesso dell'acqua di cristallizzazione che perdono nel vuoto secco, mentre il gas solforoso in queste condizioni non si elimina. L'acido solforoso fu dosato allo stato di solfato baritico ossidando la sostanza in vaso chiuso coll'acido nitrico concentrato. Determinazioni iodimetriche non potevano farsi, perchè l'allossane riduce un poco di jodio.

(1) *Ann. Phar.* 108, 41.
(2) *Annalen* 140 p. 127, 144 p. 45 *Gazz. chim.* XI 1881.

Digitized by Google

Allossanbisolfito di etilamina. — Una soluzione di etilamina al 33 % fu saturata col gas solforoso e quindi vi si aggiunse, in soluzione concentratata, la quantità calcolata di allossane. Il liquido si riscalda leggermente, rimane incoloro e poi depone lentamente dei grossi cristalli della composizione.

$$C_2H_5NH_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+H_2O$$

I. gr. 0,983 di sostanza dettero gr. 0,0614 di H_2O

II. gr. 0,3247 dettero 41, 4 cc. d'azoto a 21° e 760 mm. corrispondenti a 38,43 cc. a 0° e 760 mm. = gr. 0,04827.

E sopra 100 parti

	trovato I.	trovato II.	calcolato
H_2O =	6,24	—	6,27
N =	—	14,87	14,63

Sistema cristallino. Monoclino

$$a : b : c = 0,8341 : 1 : 1,2462$$
$$\beta = 100°.40',20''$$

Forme osservate

100, 010, 001, 110, 011

Cristalli vitrei, trasparenti, ugualmente sviluppati secondo i 3 assi. Le faccie 100, 010 sono piccole e dànno immagini pallidissime, ma le altre faccie danno immagini assai nitide.

Angoli	Media
001 : 110	81°,46'
110 : 110	78, 41
001 : 011	50, 46

Allossanbisolfito di anilina. — Grandi tavole rettangolari, che si formano lentamente lasciando evaporare all'aria la soluzione. La loro composizione è

$$C_6H_5NH_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+2H_2O.$$

Digitized by Google

Il composto lasciato per lungo tempo all'aria ingiallisce e poi si altera un poco; scaldato annerisce e poi si decompone.

Gr. 1,4376 di sostanza persero nel vuoto gr. 0,1456 di H_2O

	trovato %	calcolato per $2H_2O$
H_2O =	10,12	10,19

I. gr. 0, 341 di sostanza anidra dettero gr. 0, 246 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,06757 SO_2.

II. gr. 0,3012 dettero 34,5 cc. d'azoto a 19,°5 e 764 mm. corrispondenti a 32,37 cc. a 0° e 760 mm. = gr. 0,04066 N

	trovato % I.	trovato % II.	calcolato
SO_2 =	19,81	—	20,18
N =	—	13,49	13,27

Allossanbisolfito di metilanilina. — La miscela delle soluzioni di allossane e del bisolfito della base non depone subito il composto; ma facendo evaporare il liquido in un essicatore si forma una soluziona densa, che lentamente depone dei prismetti giallini della composizione

$$C_6H_5NH.CH_3,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+2H_2O$$

gr. 1,1482 persero nel vuoto gr. 0,144 di H_2O

	trovato %	calcolato per $2H_2O$
H_2O =	9,85	9,80

Gr. 0,435 di sostanza anidra dettero gr. 0,3116 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,08558 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	19,67	19,33

Allossanbisolfito di dimetilanilina. — Fu preparato con una soluzione di 10 gr. di allossane in 100 cc. d'acqua e 10 gr. di dimetilanilina sciolta con bisolfito in 100 cc. d'acqua. Dopo qualche ora si depone il composto in forma di lamine. È assai stabile e poco solubile nell'acqua fredda, per cui ricristallizza benissimo dall'acqua calda avendo cura di far passare un poco di gas solforoso.

Digitized by Google

Allo stato puro io l'ho conservato da due anni senza che si sia minimamente alterato. Composizione

$$C_6H_5N(CH_3)_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+4H_2O.$$

Gr. 3,487 di sostanza persero gr. 0,5914 di H_2O

	trovato %	calcolato
H_2O =	16,96	17,26

Gr. 0,498 di sostanza anidra dettero gr. 0, 339 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,09311 SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	18,69	18,55

Sistema cristallino. Monoclino

$$a : b : c = 1,3399 : 1 : 0,3394$$
$$\beta = 93°.22'.40''$$

Forme osservate

100, 010, 110, 011, 0.13.2, 340, 130, 150, $\bar{1}01$.

Cristalli laminari secondo 010, sottilissimi, trasparenti, lucentezza madreperlacea. La faccia 010 dà per lo più immagini multiple e le altre per la estrema piccolezza spesso non danno immagini affatto.

Angoli	Media	Angoli	Media
100 : 110	* 53°,13'	110 : 340	7°,0'
100 : 011	* 86,48	340 : 130	16, 11
011 : $0\bar{1}1$	* 37, .6	010 : 150	7, 30
010 : 0.13.2	24,30		

Allossanbisolfito di benzidina. — La benzidina si scioglie pochissimo nell'acqua solforosa; ma aggiungendovi la quantità calco-

Digitized by Google

lata di allossane e seguitando a far passare una corrente di gas solforoso, specialmente scaldando un poco si ha una soluzione limpida: dalla quale per raffreddamento si separano dei cristalli leggermente colorati. La benzidina come base biacida dà un composto della formula

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2 \\ \vdots \\ C_6H_4NH_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2 \end{matrix} + H_2O$$

Gr. 1,4762 persero nel vuoto gr. 0,0716 di H_2O

	trovato %	calcolato
H_2O =	2,75	2,76

Il composto non si presta alla determinazione del gas solforoso allo stato di solfato baritico per via della contemporanea formazione di un poco di solfato di benzidina. Fu, oltre all'azoto, valutata la benzidina allo stato di solfato, tenendo conto di quella piccola quantità che si scioglie nel liquido acido per acido solforico (1).

I. gr. 0,205 dettero 23,2 cc. d'azoto a 17°,5 e 758 mm. corrispondenti a 21,74 cc. a 0° e 760 mm. = a gr.0,027309 N.

II. 0,778 dettero gr. 0,3648 di solfato di benzidina corrispondenti a gr. 0,2288 di benzidina

E sopra a 100 parti.

	trovato	calcolato
N =	13,31	13,29
Benzidina =	29,03	28,30

Sistema cristallino. Triclino

$$a : b : c = ? : 1 : ?$$
$$\alpha = 134°.8'.40'', \beta = 109°.51', \gamma = 67°.44'.40''$$

Forme osservate

100, 010, 001.

Cristalli prismatici, con aspetto di cristalli di gesso terrosi. lucentezza madreperlacea specialmente sulla faccia 010. Faccie generalmente appannate tanto che sono rari i cristalli che riflettono

(1) La solubilità del solfato di benzidina mi fu indicata dal Prof. Schiff che l'aveva determinata per altre sue ricerche.

Digitized by Google

l'immagine della fessura di Websky specialmente sulle faccie 100, 001. Trasparenti o traslucidi.

Angoli	Media
100 : 010	102°,10′
100 : 001	83, 27
001 : 010	49, 17

Allossanbisolfito di toluidina. Si ottiene come quello di benzidina; è un poco più solubile e cristallizza in aghetti sottili un poco colorati.

Allossanbisolfito amidobenzoico. Si separa dalla soluzione non troppo concentrata in grossi cristalli giallini di un sapore dolciastro, che non danno direttamente la reazione colorata col furfurol. Composizione :

$$CO_2H.C_6H_4.NH_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2.$$

Gr. 0,534 dettero gr. 0,3474 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,09542 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	17,83	17.72

Allossanbisolfito amidosuccinico: — L'acido aspartico non si scioglie nell'acqua solforosa ; ma aggiungendo allossane , allora si ottiene una soluzione limpida, la quale evaporata lentamente all'aria fino a consistenza siropposa depone lentamente il composto in aghi sottili aggruppati concentricamente. É poco stabile.

Allossanbisolfito di piridina. La soluzione concentrata depone il composto in grossi cristalli bianchi; i quali non contengono acqua di cristallizzazione come non ne contengono gli altri ottenuti colla piperina, chinolina e picolina. Composizione :

$$C_5H_5N,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2$$

Gr. 0,442 di sostanza dettero gr. 0,345 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,09476 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	21,43	21,12

Digitized by Google

Sistema cristallino. Triclino.

$$a : b : c = 1,2883 : 1 : 2$$

$$\alpha = 78°,23', \beta = 123°,29',30'' \gamma = 109°.34'. 20''$$

Forme osservate

$$100, 110, 1\bar{1}0, 010, 001.$$

Cristalli vitrei, appannati, color bianco leggermente giallastro, leggermente appiattiti secondo 010. Immagini per lo più diffuse.

Angoli	Media
$1\bar{1}0 : 110$	95°,30'
$1\bar{1}0 : 001$	64, 21
$110 : 001$	72, 34
$110 : 010$	35, 3

Allossanbisolfito di piperidina. La soluzione va fatta evaporare fino a consistenza siropposa: allora dopo parecchi giorni depone dei grossi cristalli tabulari sovrapposti a gradinata. Composizione

$$C_5H_{11}N,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2$$

Gr. 0,487 dettero gr. 0,378 di SO_4Ba corrisponti a gr. 0,1038 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	21,31	20,71

Allossanbisolfito di chinolina. Fu preparata con soluzioni alquanto diluite (4 gr. di chinolina e 20 d'acqua solforosa e 6,5 gr. di allossane in 20 cc. d'acqua) dopo qualche ora si deposero dei cristalli aghiformi giallini. Dalle soluzioni diluite si depone in prismetti gialli, duri, trasparenti, della composizione

$$C_7H_9N,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2.$$

I. gr. 0,501 dettero gr. 0,339 di SO_4Ba corrispondenti a grammi 0,09311 di SO_2.

Digitized by Google

II. gr. 0,298 dettero gr. 0,203 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,05575 di SO_2.

Sopra cento parti

	trovato I.	trovato II.	calcolato
SO_2 =	18,58	18,70	18,13

Allossanbisolfito di picolina. È solubilissimo nell' acqua così che la soluzione concentrata forma un siroppo, il quale a poco a poco cristallizza. Non analizzato.

Allossanbisolfito di stricnina. La stcrinina si scioglie poco nell'acqua solforosa e per ogni grammo di alcaloide occorrono circa 50 cc. d'acqua in cui si faccia passare una corrente di SO_2 fino a che tutto sia sciolto. Aggiungendo allora la soluzione dell'allossane si separano poco dopo dei prismetti incolori della composizione.

$$C_{21}H_{22}O_2N_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+H_2O$$

Questo composto, come quelli degli altri alcaloidi che verranno descritti dopo, danno tutte le reazioni caratteristiche della base.

Gr. 1,0416 di sostanza persero gr. 0,0356 di H_2O

	trovato %	calcolato
H_2O =	3,41	3,12.

all'aria il composto riprende presto la molecola d'acqua.

Gr. 0,3838 di sostanza anidra dettero gr. 0,168 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,0461 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	12,00	11,61.

Allossanbisolfito di brucina. Fu ottennto operando come per la stricnina. Si depone in cristalli aghiformi, sottili e lucenti, meno solubili di quelli del composto precedente, furono ricristallizzati dall'acqua calda. Camposizione

$$C_{23}H_{26}O_4N_2,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2+1^1/_2H_2O$$

L'acqua di cristallizzazione si elimina nel vuoto secco e vien ripresa all'aria.

I. gr. 1,3442 persero gr. 0,063 di H_2O

II. gr. 1,469 persero gr. 0,066 di H_2O

	trovato % I.	trovato % II.	calcolato
H_2O =	4,75	4,48	4,32

Digitized by Google

Gr. 0,518 di sostanza anidra dettero gr. 0,1996 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,0548 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	10,58	10,32

Allossanbisolfito di veratrina. — La soluzione sciropposa ed incolora non cristallizza neppure dopo molto tempo, non tramanda nessun odore di gas solforoso, che d'altronde contiene in gran copia e mostra tutte le reazioni degli allossanbisolfiti.

Allossanbisolfito di morfina. — La soluzione anche assai concentrata non depone nulla; ma per aggiunta di una buona quantità di alcool si separò una polvere cristallina della composizione

$$C_{17}H_{19}O_3N,SO_3H_2,C_4O_4N_2H_2$$

Gr. 0,358 di sostanza dettero gr. 0,158 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,04369 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	12,12	12,57

Allossanbisolfito di cinconina. — La soluzione acquoso anche concentratissima non depone il composto, il quale si separa solo all'aggiunta di alcool come massa dapprima pastosa che poi indurisce. Composizione:

$$C_{16}H_{28}N_2O,2SO_3H_2,2C_4O_4N_2H_2.$$

Gr. 0,4900 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,313 di SO_4Ba corrispondenti a gr. 0,0855 di SO_2

	trovato %	calcolato
SO_2 =	17,67	17,25

L'allossanbisolfito di chinina. — È anch'esso molto solubile e neppure coll'alcool si riesce a separarlo in istato solido.

Volendo studiare alcune reazioni di questi allossanbisolfiti ho preparato anche il composto ammonico, che fu già analizzato da Wuth. Esso cristallizza molto bene.

Sistema cristallino. Triclino.

$$a : b : c = 0,52755 : 1 : 0,71169$$
$$\alpha = 71°.0'.30'', \beta = 99°.47'.20'', \gamma = 80°.28'.40''$$

Forme osservate

$$010,\ 001,\ 110,\ 1\bar{1}0,\ 130,\ 011,\ 132,\ \overline{132},\ \bar{1}12$$

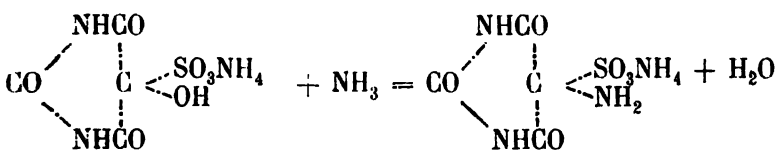
Digitized by Google

Cristalli assai grossi, vitrei, trasparenti in vario grado, leggermente appannati, alla superficie leggermente corrosi tanto che sugli spigoli si hanno dei riflessi (col cannocchiale disposto a microscopio) da confonderli con quelli di vere faccie. — Immagini un poco slargate.

Angoli	Media	Angoli	Media
110 : 1$\bar{1}$0	*56°.51′	001 : 011	*41°,47′
110 : 010	*72, 9	001 : 132	54, 45
110 : 130	37, 41	132 : 130	47, 17
110 : 001	*87, 45	001 : $\bar{1}$12	46, 41
001 : 010	*111, 20	$\bar{1}$12 : $\bar{1}$10	63, 44
$\bar{1}$10 : 0$\bar{1}$0	51, 0	$\overline{130}$: $\overline{132}$	37, 16

Questo composto ammonico bollito coll'acqua si arrossa per eliminazione di un poco di gas solforoso e formazione di muresside, ma per la maggior parte rimane inalterato; se però si aggiunge un po' di ammoniaca o del carbonato d'ammonio allora dopo pochi momenti di ebollizione si forma del tionurato ammonico.

L'ammoniaca agisce in questo caso sopra l'ossidrile formando acqua a seconda dell'equazione



È mia intenzione di provare la stessa reazione colle ammine primarie e spero almeno con quelle grasse di arrivare ad acidi tionurici sostituiti. Riscaldando la soluzione acquosa dell'allossanbisolfito ammonico in tubo chiuso si ha formazione di due composti che sto ora studiando. Si elimina acido solforico, ma non si forma l'uramile come potevasi supporre. Questa reazione sarà pure studiata coi composti delle ammine.

Istituto di Studi Superiori. — Firenze, Giugno 1888.

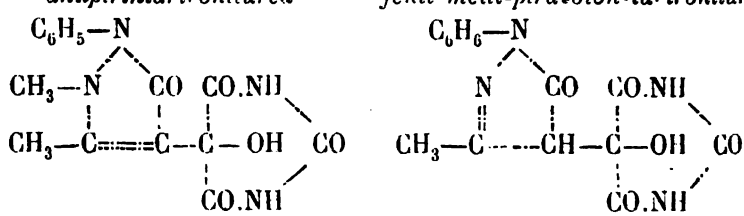
Digitized by Google

Composti dell'allossane colle basi pirazoliche

nota di G. PELLIZZARI

In altra mia memoria (1) ho dimostrato che le amine aromatiche si combinano direttamente coll'allossane innestandosi il nucleo delle prime al gruppo acetonico dell'allossane. In questo modo si comportano altre basi e meglio mi riuscì dimostrarlo con quelle ottenute da L. Knorr mediante l'azione dell'etere acetilacetico sulla fenilidrazina (2) cioè il fenilmetilpirazolone e il suo derivato metilico, l'antipirina. La soluzione acquosa dell'allossane scioglie queste basi e riscaldando il liquido fino all'ebollizione per qualche minuto ha luogo la formazione di precipitati cristallini che rappresentano i due composti

antipirintartronilurea — *fenil-metil-pirazolon-tartronilurea*



Questi due composti così ottenuti sono anidri, e il derivato dell'antipirina rimane anidro anche nella cristallizzazione dall'acqua in cui è poco solubile, si decompone a 261°; l'altro invece dall'acqua si ottiene in aghi lunghi leggermente giallini con 3 molecole d'acqua, per averlo anidro meglio è cristallizzarlo dall'alcool; si decompone a 170-180°. Si combinano tanto colle basi che cogli acidi. I cloridrati perdono l'acido già nel trattamento coll' acqua fredda. Oltre alle due basi, fu analizzato anche il sale argentico del composto antipirico, è un sale monoargentico. Facendo agire sopra questi due composti la potassa se ne può eliminare a poco a poco gli elementi dell'allossane, così che rimane aderente al nu-

(1) *Gazz. chim. it.* 1887 p. 409 *Orosi*, giornale di Chim. e Farm. 1887, pag. 253.

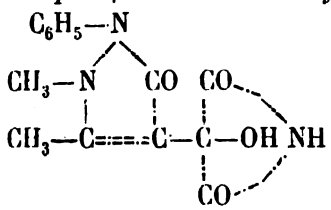
(2) *Annalen*, 238, p. 137-219.

Digitized by Google

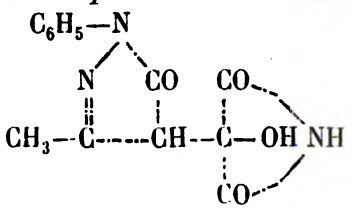
cleo pirazolico soltanto quell'atomo di carbonio, che formava appunto la parte acetonica dell'allossane. A questo scopo appunto ho più dettagliatamente studiato questi composti a conferma della loro costituizione.

Sciogliendo nella potassa fredda anche allungata i due derivati allossanici si sviluppa ammoniaca ed aggiungendo poi dell'acido acetico si ha grande quantità di anidride carbonica e precipitati bianchi cristallini, i quali all'analisi si mostrano essere

antipirintartronilimide



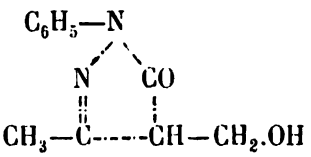
fenil-metil-pirazolon-tartronilimide



Questi due composti hanno funzione di acido e di base. Il primo si scioglie nell'alcool e nell'acqua e cristallizza in aghetti bianchi; i quali a 245-250° fondono decomponendosi, l'altro è facilmente decomponibile e non si può bene ottenerlo cristallizzato.

Se invece si fa agire la potassa bollente sopra i quattro composti sopra rammentati, allora si verifica una differenza nel loro comportamento chimico. I derivati del fenilmetilpirazolone, eliminando ammoniaca ed acido carbonico, perdono interamente la catena allossanica e non rimane aderente al nucleo pirazolico che un solo atomo di carbonio formando il

fenil-metil-metossil-pirazolone

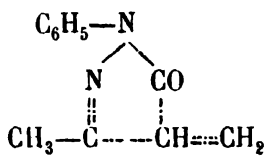


È stato dimostrato da L. Knorr per molti composti, che altri gruppi che si combinano direttamente col nucleo pirazolico, entrano appunto nel gruppo metilenico e con questo rimane stabilita anche la posizione del gruppo $CH_2.OH$. Del resto il comportamento chimico di tutte le sostanze da me ottenute non potrebbe spiegarsi che colle formule ammesse. Inoltre i derivati pirazolici

Digitized by Google

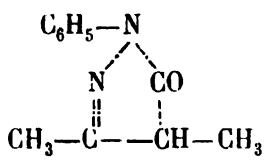
che hanno l'idrogeno metilenico sostituito non danno nessun composto coll'allossane. Il fenil-metil-metossil-pirazolone è una sostanza bianca insolubile nell'acqua, nell'etere e nella benzina. si scioglie a caldo nell'alcool e nell' acido acetico; da cui cristallizza in piccoli agglomerati sferici; è solubile negli alcali. Scaldato a 180-185° sviluppa una molecola d'acqua e passa nel

fenil-metil-metilen-pirazolone



Questo composto si forma già pel solo riscaldamento della soluzione alcolica o acetica del composto precedente ed è questo il mezzo più conveniente par prepararlo. È una sostanza, che cristallizza dall'alcool in lunghi aghi giallo-aranciati fus. a 178°. È insolubile nell'acqua, nell' etere e nella potassa; si scioglie benissimo nella benzina. Non funziona nè da acido nè da base. Il suo colore giallo è comune agli altri derivati del fenilmetilpirazolone in cui i due idrogeni metilenici sono sostituiti (vedi la memoria di Knorr). Ridotto con acido acetico e zinco perde il suo colore e dal prodotto fu ricavata una sostanza, che cristallizza in aghetti bianchi sottili fus. circa a 120° molto solubile nell'alcool e che probabilmente è il

fenil-dimetil-pirazolone



per mancanza di materiale non ho potuto farne l'analisi.

Mentre che nei derivati del fenilmetilpirazolone si può seguire passo a passo la distruzione della catena allossanica, non così è col derivato dell'antipirina. L'azione della potassa bollente conduce in questo caso ad un unico composto, che si poteva ottenere in modo identico, anche coll'azione dell'acido cloridrico bollente e in quest'ultimo caso in forma di cloridrato. Facendo bollire i due

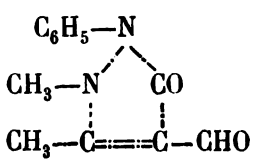
Digitized by Google

composti antipirinici testè accennati, per alcune ore coll' acido cloridrico concentrato ed evaporando poi alquanto la soluzione, allora col raffreddamento si rappiglia in una massa di aghetti bianchi lucenti, che coll'analisi si dimostrano essere il composto:

$$C_{12}H_{12}N_2O_2,HCl + H_2O$$

Questo cloridrato cristallizzato più volte dall'acqua perde completamente l'acido e già durante il riscaldamento della soluzione precipita la base libera $C_{12}H_{12}N_2O_2$ che fu anch' essa analizzata. È insolubile nell'acqua, nell' etere e nella benzina, si scioglie a caldo nell'alcool, da cui si ottiene in piccoli prismetti bianchi, trasparenti, fus. a 238° con decomposizione. Ha funzione di acido e di base. Dall'anidride acetica cristallizza inalterata; non si modifica coi riducenti nè dà composti colla fenilidrazina e coll' idrossilamina. Se anche in questo composto un solo atomo di carbonio dell'allossane rimane legato al gruppo pirazolico allora esso potrebbe forse considerarsi come una

formilantipirina

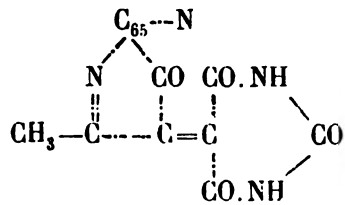


ma non ho ancora i dati sufficienti per stabilire la costituzione di questa sostanza in un modo sicuro.

Mentre che per il derivato allossanico dell'antipirina, l'azione della potassa bollente e dell'acido cloridrico conduce identicamente a quel corpo supposto formilantipirina, nel caso della fenil-metil-pirazolon-tartronilurea l'azione dell'acido cloridrico porta a resultati differenti da quello della potassa bollente. Facendo bollire per poco tempo la soluzione del composto nell'acido cloridrico concentrato precipita una sostanza di *color rosso-aranciato* in piccoli aghetti, decomponibili a 250°. È insolubile nell'acqua, poco nell'alcool; colla potassa sviluppa ammoniaca. L'analisi condusse ad una formula che differisce da quella del composto originale per una sola molecola d'acqua, per cui il composto è con molta probabilità:

Digitized by Google

fenil-metil-pirazolon-malonilurea



Tentativi di ossidazione coll'acido nitrico eseguiti con i due derivati allossanici di queste basi pirazoliche condussero alla distruzione completa della parte allossanica e colla antipirintartronilurea non arrivai ad altro che alla nitroantipirina già conosciuta e che io ottenni in bei cristallini gialli, fus. a 273°.

In queste ricerche fui efficacemente aiutato dal dottor E. Giustiniani a cui son lieto di porgere i miei ringraziamenti. Insieme a lui pubblicherò fra breve una più estesa relazione di questi composti.

Firenze, Agosto 1880. Istituto di Studi Superiori.

Digitized by Google

Digitized by Google

MANUEL-AGENDA

des fabricants de Sucre et des Distillateurs

DI

CH. GALLOIS E F. DUPONT.

Parigi, Via Maubeuge N. 81 e Via de Dunkerque N. 24.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane

Sotto la direzione del Prof. P. Freda è stata ripresa la pubblicazione di questo periodico. Prezzo di abbonamento annuo L. 12 per l'interno, e L. 15 per l'estero. Dirigere domanda al Prof. P. Freda Roma via Santa Susanna o alla Casa Editrice E. Loescher e C° in via del Corso.

Elementi di filosofia chimica

Parte prima—Teoria atomica del Dr O. REBUFFAT V. Direttore del Gabinetto di Chimica Docimastica della R. Scuola per gli Ingegneri—Napoli.

Trovansi in deposito presso l'autore.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO VII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

G. SPICA — *Osservazioni sopra una pubblicazione del Dr. G. B. Colpi intitolata « il bacillo e la fermentazione del Iequirity* 345

G. PISANELLO — *Su alcuni derivati solforici dell'acido salicilico* 346

L. BALBIANO — *Sopra alcuni derivati monosostituiti del pirazolo e suoi composti idrogenati che ne derivano* . . 354

G. CIAMICIAN E G. MAGNANINI — *Sugli acidi carbossilici dei c-metilindoli* 380

G. CIAMICIAN E C. ZATTI — *Sugli acidi carbossilici dell'indolo* 386

G. COLASANTI — *Una nuova reazione dell'acido solforico* . 397

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. E. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 6 novembre 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

JAN 30 1889

Osservazioni sopra una pubbblicazione del Dr. G. B. Colpi intitolata « Il bacillo e la fermentazione del Jequirity »

del Dr. GIOVANNI SPICA

Come estratto dal « Morgagni » agosto 1888, or sono pochi giorni ebbi occasione di leggere una memoria del Dr. G. B. Colpi che porta la data *Padova* 1° *Maggio* e che è intitolata:

« *Il bacillo e la fermentazione del Jequirity* ».

Ho letto attentamente tale memoria e senza volere entrare sul valore delle esperienze del Colpi e delle conclusioni dedotte mi limito a fare le seguenti osservazioni intorno ad una nota che a pagina 11ª di detta memoria è scritta relativa alla pubblicazione da me fatta negli atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti con la data 18 *Marzo u.s.*

1°. Le esperienze da me fatte, come dalla detta mia pubblicazione si rileva, furono istuite ancora nei primi mesi dell'anno 1887 quando mi trovavo nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Palermo e non già nell'Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Padova.

2°. Come risulta dalla mia pubblicazione, per mezzo dell'alcool io estrassi dal seme dell' « Abrus precatorius », è vero, due sostanze, ma di queste *una sola* è attiva « la tetanizzante » l'altra non produsse la congiuntivite come il Colpi crede. La sostanza invece che produce la congiuntivite, è quella che ricavai per mezzo *dell'acqua fredda o calda o bollente*.

3°. Non è vero che io abbia isolato le menzionate due sostanze (un tetaniazzante l'altra inattiva) dai semi del Jequirity *sbucciati previo rammollimento nell'acqua*, cosicchè non sta l'asserzione del Colpi *ch'io abbia messo tali grani nel mezzo necessario alla loro fermentazione* ed anzi debbo aggiungere che i semi da me adoperati tali quali vennero in commercio, non furono certo previamente

Digitized by Google

disseccati ma è certo, che essi da una parte non erano nel periodo di germinazione e dall'altra erano stati conservati in recipienti ben chiusi ed in luogo asciutto. Io facevo lo sbucciamento dei semi contundendoli prima e separandone quindi meccanicamente la buccia che nei semi secchi si distacca facilmente.

In seguito a tutto ciò lascio al Dr. Colpi di mettere d'accordo le sue conclusioni con le mie.

Venezia, 10 Settembre, 1887.

Su alcuni derivati solfonici dell'acido salicilico

del Dr. G. PISANELLO (1)

La conoscenza dell'acido monosolfosalicilico è dovuta agli studi di Cahours (2), di Mendius (3), di Remsen (4) e di Schiff, i quali l'ottennero per l'azione sia dell'anidride solforica, sia dell'acido solforico o dell'acido disolforico sull' acido salicilico; in tutti questi processi non venne però messa in pratica l'azione dell'acido clorosolforico che tanto energicamente agisce sugli acidi specialmente aromatici per la formazione di derivati solfonici. Provai quindi a far agire sull' acido salicilico dapprima un eccesso, poi quantità equimolecolari di acido clorosolforico per constatare se nel primo caso si formasse qualche polisolfoacido sinora ignoto; e nel secondo qualche isomero dell'acido monosolfosalicilico conosciuto, di cui la teoria lascia prevedere l'esistenza.

Azione dell'acido clorosolforico in eccesso sull'acido salicilico

In un pallone unito ad un refrigerante ascendente posi gr. 75 di acido salicilico puro, indi a mezzo di un imbuto a chiavetta

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di Scienze lettere ed arti.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., t. XIII, p. 92.
(3) Ann. der Chem. u. Pharm., t. 103, p. 39.
(4) Ann. der Chem. u. Pharm. t. 179, p. 107.

Digitized by Google

feci lentamente pervenire dell'acido clorosolforico in leggerissimo eccesso, riscaldando lentamento in bagno ad olio fino a 180° circa il pallone allorchè vidi che cessava lo svolgimento di acido cloridrico. Ebbi in tal modo un liquido denso giallo-brunastro, il quale per raffreddamento si rapprese maggiormente. Ripresi quindi con acqua la massa fredda, portai la soluzione fino quasi all'ebollizione e trattai con eccesso di carbonato di bario puro filtrai a caldo e per evaporazione ripetute del liquido, separai frazionatamente alcune porzioni: *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*.

Determinai la solubilità nell'acqua delle frazioni *a*, *c* ed *e* e trovai:

Pel sale (*a*)

Gr. 13,373 di soluziane a + 20° lasciarono gr. 0,263 di sale, cioè in 100 gr. d'acqua si sciolgono gr. 2,00 di sale;

Pel sale (*c*)

Gr. 9,657 di soluzione lasciarono gr. 0,1875 di sale a + 20° cioè in 100 gr. d'acqua si sciolgono gr. 1,999 di sale;

Pel sale (*e*)

Gr. 10,776 di soluzione lasciarono gr. 0,2275 di sale a + 20°, cioè in 100 gr. d'acqua si sciolgono gr. 2,15 di sale.

Dalle determinazioni d'acqua di cristallizzazione risultò, che

Pel sale (*a*)

Gr. 0,9410 di sale perdettero (a 160°-165°) gr. 0,1015 di acqua cioè il 10,78 %.

Pel sale (*d*)

Gr. 0,6845 di sale perdettero (a 160°-165°) gr. 0,066 d'acqua cioè il 9,65 %;

Pel sale (*f*)

Gr. 0,6985 di sale perdettero (a 160°-165°) gr. 0,066 di acqua cioè il 9,52 %.

Feci inoltre delle determinazioni di bario nei sali baritici *a*, *b*, *e*, *f* ed ottenni i risultati seguenti:

Pel sale (*a*)

Gr. 0,371 di sale secco diedero gr. 0,2585 di $BaSO_4$, ossia il 69,67 %;

Pel sale (*b*)

Gr. 0,438 di sale secco diedero gr. 0,305 di $BaSO_4$, cioè 69,63 %;

Pel sale (*e*)

Gr. 0,2825 di sale secco diedero gr. 0,1965 di $BaSO_4$, cioè il 69,55 %;

Digitized by Google

Pel sale (*f*)

Gr. 0,28 di sale secco diedero gr. 0,1945 di $BaSO_4$ cioè il 69,46 %.

Ho pure determinato il quantitativo di solfo contenuto nel sale baritico (*a*) fondendo un peso di sale secco con nitrato potassico e carbonato sodico esenti di solfati, riprendendo la massa fusa con acqua, acidificando con acido cloridrico puro e trattando dopo ebollizione con un leggero ecccesso di soluzione di cloruro di bario. Già l'intorbidamento su- bitaneo del liquido mi fece avvertire una eccedenza di acido solforico rispetto al bario contenuto nel sale baritico stesso. Così ese- guendo:

Gr. 0,208 di sale secco diedero gr. 0,193 di $BaSO_4$, ossia il 92,78 %.

Teoricamente il sale baritico della formola $[CH(SO_3)_2.OH.COO]_2Ba_3$ richiederebbe il 93,10 % di $BaSO_4$.

Dalle analisi suesposte risulta chiara, come al sale baritico idrato spetti la seguente formola: $[C_6H_2(SO_3)_2.OH.COO]_2Ba_3+6^1/_2H_2O$ il quale allo stato secco, richiederebbe teoricamente il 69,83 % di $BaSO_4$, ed allo stato idrato richiederebbe il 10,46 % di H_2O di cristallizzazione.

Il sale baritico si presenta in piccoli cristalli prismatici incolori, solubili poco nell'acqua, somministrando a questa una leggera fluorescenza, insolubili nell'alcool, decomponibili oltre 200°.

Acido disolfosalicilico. Lo ottenni libero trattando la soluzione del sale baritico con acido solforico diluito fino a precipitazione completa del bario, neutralizzando con carbonato di piombo puro e facendo cristallizzare poi il sale piombico. Dalla soluzione di questo precipitai il piombo con idrogeno solforato, filtrai e per evaporazione a b. m. della soluzione ottenni l'acido libero. Esso si presenta in minutissimi cristalli aghiformi, affasciati e convergenti verso uno stesso punto, incolori o leggerissimamente colorati in roseo, inodori, di un sapore acido-stittico. È deliquescente se si lascia esposto all'aria umida, però non così come l'acido monosolfosalicilico. Posto entro un essicatore a cloruro di calcio fuso o ad acido solforico perde affatto la sua struttura cristallina e diventa amorfo. Tale mutamento fisico mi fece sospettare ch'esso contenesse dell'acqua di cristallizzazione come difatti potei constatare dai dati analitici seguenti:

Gr. 1,574 di acido cristallizzato, posti nel vuoto sopra l'acido solforico, perdettero gr. 0,32 di acqua, cioè il 20,33 %.

Teoricamente l'acido della formala $C_6H_2.(SO_3H)_2.OH.COOH+4H_2O$

Digitized by Google

richiederebbe il 20 % di acqua. Devo osservare però su questo riguardo di non poter asserire ciò in modo assoluto, poichè come più sopra dissi, l'acido è deliquescente e perciò non mi fu possibile forse avere l'acido con quell'acqua di cristallizzazione che realmente avrà. L'acido idrato quando viene riscaldando fonde nell'acqua di cristallizzazione alla temperatura di 80°; quello anidro fonde a 145°-146° accennando ad un leggerissimo imbrunimento; riscaldato più oltre si decompone dando acido salicilico, anidride carbonica ed acido solforico. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, meno nell'etere. Col percloruro di ferro dà un'intensa colorazione rosso-vinosa che scompare per l'aggiunta di un acido minerale. Per fusione con potassa non dà il fenol triatomico o l'acido triossibenzoico corrispondenti, ma si scompone per dare fenol ed acido salicilico. La fusione pure fatta del sale potassico con formiato sodico non mi condusse a risultati soddisfacenti, poichè anche in tal caso ha luogo scomposizione, sebbene per questa reazione sia sufficiente una temperatura inferiore che non quella della fusione con potassa; per tale motivo non ho potuto determinare, come desiderava il posto chimico dei solfossili nella molecola.

Bisolfosalicilato di piombo. Lo ottenni dal sale baritico per trattamento di questo con acido solforico in leggiero eccesso, e neutralizzando poi la soluzione con carbonato di piombo puro. Evaporando poi la soluzione si depone il sale ben cristallizzato in prismi a base quadrata leggermente giallognoli, rifrangenti la luce. È insolubile nell'alcool, poco nell'acqua, e comincia a questa leggera reazione acida; in 100 parti di questa si disciolgono gr. 3 circa di sale secco; ha perciò una solubilità maggiore del sale baritico. Per tale carattere si può quindi distinguere l'acido disolfosalicilico dal monosolfosalicilico, il quale invece fornirebbe un sale piombico che ha una solubilità minore (0,36:100) del sale baritico dell'acido stesso e si avrebbe pure un mezzo abbastanza facile di separazione dei due acidi nella cristallizzazione frazionata della soluzione dei sali piombici.

L'analisi del sale piombico diede i seguenti risultati:

Gr. 1,127 di sale riscaldati a 150°-160° perdettero gr. 0,144 di acqua corrispondenti al 12,77 %.

Gr. 0,5495 di sale secco fornirono gr. 0,4115 di $PbSO_4$ corrispondenti al 74,79 % di $PbSO_4$.

Il sale di piombo della formola:

$$[C_6H_2(SO_3)_2,OH.COO]_2Pb_3+10HO_2$$

Digitized by Google

richiederebbe teoricamente il 12,96 % d'acqua di cristallizzazione e poi, nel sale secco, il 75 % di $PbSO_4$.

Bisolfosalicilato di cadmio. Lo ottenni per doppia decomposizione dalla soluzione del sale baritico con soluzione di solfato di cadmio, evaporando lentamente la soluzione cristallizza il sale di cadmio in prismi bianchi che effioriscono un poco all'aria. È solubile nell'acqua, pochissimo solubile nell alcool. Nell'analisi:

Gr. 0,613 di sale riscaldati a 170° perdettero gr. 0,153 di acqua, cioè il 24,95 % di acqua.

Gr. 0,47 di sale secco fornirono gr. 0,219 di solfuro di cadmio cioè il 46,59 % di CdS.

Corrisponde perciò ad un sale della formola $[C_6H_2(SO_3)_2.OH.COO]_2Cd_3+18H_2O$, il quale teoricamente richiederebbe il 25,09 % di acqua ed il 46,65 % di CdS pel sale secco.

Bisolfosalicilato di rame. Si ha per doppio scambio dal sale baritico con soluzione di solfato di rame. Per evaporazione della soluzione ottenni il sale in cristallini non bene distinti, d'un colore verdastro, solubilissimi nell'acqua, poco nell'alcool.

L'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 1,403 di sale riscaldati a 150° perdettero gr. 0,303 di acqua ossia il 21,59 %.

Gr. 0,628 di sale secco fornirono gr. 0,189 di Cu_2S ossia il 30,09 %.

Il sale di rame della formola $[C_6H_2.(SO_3)_2.OH.COO]_2Cu_3+12H_2O$ richiederebbe teoricamente il 21,67 % di acqua e pel sale secco il 30,55 % di Cu_2S.

Bisolfosalicilato di zinco. Si ottiene per doppio scambio dal sale baritico con solfato di zinco. Coll'evaporazione della soluzione cristallizza il sale in tavolette incolori rettangolari. È solubilissimo nell'acqua ed un poco nell'alcool. Alla luce si colora un po' in giallognolo.

Dai dati analitici risultò che:

Gr. 0,7915 di sale riscaldati a 150° perdettero gr. 0,203 di acqua ossia il 25,64 %.

Gr. 0,221 di sale secco fornirono gr. 0,082 di ZnS, ossia il 37,10 %.

Corrisponde perciò ad un sale della formola $[C_6H_2.(SO_3)_2.OH.COO]_4Zn_3+15H_2O$, che richiederebbe teoricamente il 25,92 % di acqua ed il 37,07 % di ZnS pel sale secco.

Bisolfosalicilato di calcio. Lo ottenni per neutralizzazione dell'acido libero con carbonato di calcio. Dalla soluzione cristallizza

Digitized by Google

facilmente il sale in aghetti bianchi molto solubili nell'acqua insolubili nell'alcool: restando all'aria effioriscono.

Dall'analisi risultò, che:

Gr. 0,674 riscaldati a 130°-160° perdettero gr. 0,161 di acqua, cioè il 23,88 %.

Gr 0,472 di sale secco fornirono gr. 0,1985 di carbonato di calcio cioè il 42,05 %.

Corrisponde quindi ad un sale della formola $[C_6H_2.(SO_3)_2.OH.COO]_2Ca_3+12H_2O$ che richiederebbe teoricamente il 23,3 % di acqua di cristallizzazione ed allo stato secco il 42,25 % di $CaCO_3$.

Bisolfosalicilato sodico. Ottenuto per neutralizzazione della soluzione delll'acido con carbonato sodico. Cristallizza dall'acqua difficilmente, in prismetti aghiformi a struttura. È molto solubile nell'acqua, poco nell'alcool. All'analisi ebbi che:

Gr. 0,951 di sale riscaldati a 150° perdettero gr. 0,126 di acqua ossia il 13,24 %.

Gr. 0,244 di sale secco diedero gr. 0,1425 di Na_2SO_4, ossia il 58,40 %.

Corrisponde quindi al sale della formola $C_6H_2.(SO_3Na)_3OH.COONa+3H_2O$, il quale richiede teoricamente il 12,91 % di acqua di cristallizzazione ed allo stato secco darebbe il 58,51 % di Na_2SO_4.

Bisolfosalicilato potassico. Ottenuto per neutralizzazione dell'acido libero con carbonato potassico. Dalla soluzione cristallizza assai facilmente il sale in laminette rombiche incolore. È molto solubile nell'acqua: in 100 parti di questa si disciolgono parti 57,1 di sale secco, è un po' solubile anco nell'alcool, la soluzione acquosa ha reazione leggermente acida. All'analisi:

Gr. 1,422 di sale riscaldati a 150° perdettero gr. 0,1655 di acqua, cioè l'11,63 %.

Gr. 0,3145 di sale secco fornirono gr. 0,1985, di K_2SO_4, cioè il 63,11 %.

Corrisponde perciò al sale della formola $C_6H_2(SO_3K)_2.OH.COOK+3H_2O$, pel quale si richiede teoricamente l' 11,58 % di acqua e pel sale secco il 63,34 % di K_2SO_4.

Azione dell'acido clorosolforico sull'acido salicilico in quantità equimolecolari.

Posi a reagire quantità equimolecolari di acido salicilico ed acido clorosolforico (118 : 100) in apparecchio a ricadere e riscaldai a bagno ad olio fino a 160°. Ebbi così una massa d' un colorito

Digitized by Google

omogeneo rosso-bruno, la quale venne trattata con acqua a caldo e potei per raffreddamento della soluzione separare una certa quantità di acido salicilico inalterato. Neutralizzai la soluzione con eccesso di carbonato di bario, filtrai e cristallizzai frazionatamente il sale. Le analisi di quattro frazioni intermedie e distanti tra di loro, fatte per determinare il bario e l'acqua di cristallizzazione, nonchè i caratteri fisici, condussero alla deduzione che il sale baritico formato è quello descritto da Mendius (1), al quale spetta la formola

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3\\CO_2\end{cases}Ba + 3H_2O.$$

Ne determinai la solubilità nell'acqua a + 15° e trovai che in 100 parti d' acqua si disciolgono gr. 3,31 di sale secco, risultato dal fatto che gr. 16,122 di soluzione lasciarono gr. 0,518 di sale secco.

Dal baritico per trattamenti con acido solforico diluito e carbonato di piombo ottenni il sale piombico in scaglie cristalline splendenti, pel quale l'analisi concordò esattamente per sale della formola:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3\\CO_2\end{cases}Pb + 2H_2O,$$

come fu ritrovato da Mendius. Determinata la solubilità nell'acqua alla temperatura di + 15° risultò che:

Gr. 38,852 di soluzione lasciarono gr. 0,141 di sale secco, ossia che gr. 0,36 di sale secco si disciolgono in gr. 100 d'acqua.

Dalle analisi dei predetti sali di bario e di piombo essendo risultato, che per l'azione dell'acido clorosolforico sull'acido salicilico in quantità equimolecolari si forma solo l'acido monosolfosalicilico di Mendius, volli preparare alcuni sali di questo acido non ancora ottenuti.

Monosolfosalicilato di cobalto. Lo ottenni per doppia decomposizione del baritico con solfato cobaltoso. Si presenta ben cristallizzato in prismi rosei solubili abbastanza nell'acqua un poco nell'acqua un poco nell'alcool. All'analisi ebbi, che:

Gr. 0,381 di sale secco diedero gr. 0,214 di $CoSO_4$, cioè il 56,16 %.

Gr. 0,715 di sale riscaldati a 160° perdettero gr. 0,225 di acqua, ossia il 31,46 %.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 103, p. 39.

Digitized by Google

Gr. 5,475 di soluzione a + 26° lasciarono gr. 1,2015 di sale secco, ossia 100 parti d'acqua sciolgono parti 26 di sale secco.

Corrisponde perciò ad un sale della formola

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\SO_3\\CO_2\end{matrix}Co + 7H_2O,$$

il quale teoricamente richiederebbe il 56,36 % di $CoSO_4$ pel sale secco ed il 31,42 % di acqua nel sale idrato.

Monosolfosalicilato di cadmio. Ottenuto per doppio scambio dal sale baritico con solfato di cadmio. Per evaporazione della soluzione acquosa cristallizza in prismetti bianchi abbastanza solubili nell'acqua, poco nell'alcool. All'analisi:

Gr. 0,371 di sale secco diedero gr. 0,2335 di CdS, cioè il 62,93 %.

Gr. 1,3045 di sale riscaldati a 150°-160° perdettero gr. 0,393 di acqua, cioè il 30,12 %.

Gr. 4,043 di soluzione a 12° lasciano gr. 0,63 di sale secco cioè in 100 parti d'acqua si sciolgono parti 18,5 di sale.

Al sale di cadmio spetta quindi la formola:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\SO_3\\CO_2\end{matrix}Cd + 8H_2O,$$

pel quale la teoria richiede il 63,15 % di CdS nel sale secco ed il 30,5 % d'acqua di cristallizzazione in quello idrato.

Monosolfosalicilato di zinco. Ottenuto come i precedenti per doppio scambio. Si ha in cristalli non molto netti, un po' rossastri, molto solubili nell'acqua. All'analisi risultò, che:

Gr. 0,29 di sale secco fornirono gr. 0,083 di ZnO, ossia il 28,62 %.

Gr. 0,855 di sale idrato riscaldati a 120°-130° perdettero gr. 0,136 di acqua, cioè il 15,90 %.

Corrisponde quindi ad un sale della formola:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\SO_3\\CO_2\end{matrix}Zn + 3H_2O,$$

che teoricamente richiederebbe pel sale secco il 28,82 % di ZnO e pel sale idrato il 16,11 % di acqna.

Digitized by Google

Ho fatto inoltre la fusione con potassa dell'acido monosolfosalicilico per determinare il posto chimico del solfogruppo nella molecola; ma dalle operazioni successive fatte per estrarre il fenolo pare succeda scomposizione. Col cloruro ferrico ebbi una colorazione violacea che lascerebbe ammettere la formazione di resorcina, ma che d'altro canto potrebbe esser data anco da tracce di acido salicilico. Il prodotto della fusione dell'estratto etereo con anidride ftalica trattato con acqua e potassa accennò alla presenza di traccia di fluoresceina.

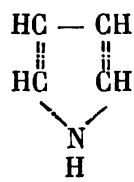
Padova. Istituto chimico-farmacautico della R. Università, giugno 1888.

Sopra alcuni derivati monosostituiti del pirazolo e sui composti idrogenati che ne derivano;

Memeria I. del Dr. LUIGI BALBIANO

Nell'aprile dell'anno scorso ho presentato all'Accademia dei Lincei (1) una nota preliminare sopra un fenilpirazolo ottenuto per azione della fenilidrazina sull'epicloridrina. Il modo d'origine e sopratutto il compiersi la reazione a temperatura poco elevata ed alla pressione ordinaria, mi autorizzarono allora a supporre che non avvenissero trasposizioni molecolari; perciò emisi l'idea, come conseguenza logica di questa supposizione, che il nucleo pirazolico del mio composto potesse essere isomero col nucleo pirazolico al quale si rannodano i diversi derivati polisostituiti preparati da L. Knorr (2) e dai suoi collaboratori.

Partendo dalla formola del pirrolo

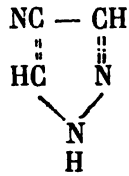


suggerita dal Baeyer (3) ed appoggiata dai lavori del Knorr stesso

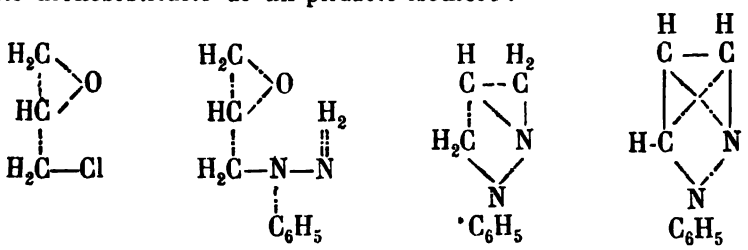
(1) Vedi questa Gazz. chim. ital. vol. XVII, p. 176.
(2) Liebig's Annalen, t. CCXXXVIII, p. 137.
(3) Berl. Berich., t. III, p. 514.

Digitized by Google

di C. Paal, di G. Ciamician, il Knorr assegna al pirazolo una costituzione analoga



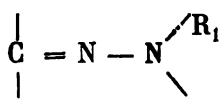
Invece partendo dall'epicloridrina io arrivavo al fenilpirazolo, prodotto monosostituito di un pirazolo isomero:



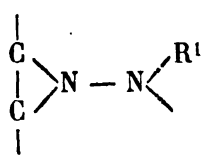
Epicloridrina Composto intermedio Derivato pirazolinico Fenilpirazolo

La quistione pareva dovesse essere risolta subito dopo dal prof. E. Fischer, perchè il Knorr accennava nell' importante Memoria sopra citata (Liebig' s Ann., t. CCXXXVIII) ad una comunicazione privata del primo egregio chimico che lo avvertiva di avere ottenuto dalle aldeidi ed acetoni non saturi colla fenilidrazina alcuni derivati pirazolici, e nel caso speciale dell' acroleina era da supporsi un fenilpirazolo.

Ora l' ottenere un fenilpirazolo dall'acroleina, composto che contiene un carbonile aldeidico, significa che nel composto azotato deve necessariamente aversi il concatenamento:



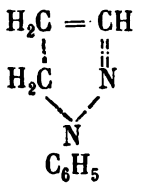
perciò esclusa la concatenazione:



solo possibile in un nucleo pirazolico a parziale aggruppamento interno.

Digitized by Google

Il prof. E. Fischer pubblicò nel maggio dell'anno passato (1) col signor Oskar Knoevenagel i risultati delle sue esperienze; ma al posto di un derivato pirazolico ottenne dall' acroleina un derivato pirazolinico al quale, seguendo l'esempio del Knorr, assegnò la formola :



La quistione posta nella mia nota preliminare è perciò tuttora insoluta e per risolverla mi si presentano due vie :

1° Tentare di togliere 3 atomi di idrogeno ai pirazolini che si possono avere dall'acroleina e convertirli in pirazoli.

2° Addizionare due atomi di idrogeno ai pirazoli che si possono ottenere dall'epicloridrina.

Se i due nuclei pirazoli sono identici, queste due serie di composti devono essere reciprocamente eguali.

Da saggi fatti mi sono convinto che la prima via non è effettuabile, per la profonda trasformazione che subiscono i derivati pirazolinici per mezzo degli agenti ossidati ; ho perciò scelto la seconda via , ed in questa prima Memoria riferisco gli studi fatti sul fenil-, p-tolil- ed o-tolil-pirazoli.

In secondo luogo la preparazione di derivati monosostituiti del pirazolo ha una importanza speciale, perchè tanto Knorr quanto altri chimici, fra i quali mi è obbligo citare particolarmente L. Claisen, non hanno potuto ottenere finora che dei derivati polisostituiti di questa interessantissima sostanza che potrà un giorno venire isolata.

I.

Fenilpirazolo $C_3H_3N_2C_6H_5$.

Nella nota sopracitata ho descritto dettagliatamente il metodo seguito per la preparazione di questo composto; perciò, non avendo nulla da modificare a quanto scrissi allora, non credo conveniente ripeterlo. Solo debbo notare che, anche eliminando il cloridrato di fenilidrazina, che si forma nella prima fase della reazione , si

(1) Liebg's. Annalen t. CCXXXIX, p. 195.

Digitized by Google

produce sempre il fenilpirazolo. In tutte le preparazioni fatte ebbi una rendita oscillante fra il 45 ed il 54 % della quantità teorica.

Ho determinato le costanti fisiche di questo composto con un campione che all'analisi diede

C 74,80 H 5,62 N 19,23,

mentre la teoria per la formola $C_9H_8N_2$ richiede

C 75,00 H 5,55 N 19,44.

Il fenilpirazolo è un liquido oleoso di color giallo d'oro, che raffreddato col ghiaccio si rappiglia in una massa di cristalli aghiformi, raggruppati a ciuffo che fondono alla temperatura di + 11 — 11°5; bolle alla pressione ridotta a 0° di millimetri 765,4 alla temperatura corretta di 246°,5. La sua densità allo stato liquido è espressa dai numeri :

a + 16°	riferita	dall'acqua	a	0°	=	1,1138
a + 16°	»	»	»	» a + 16°	=	1,1125
a + 99°,7	»	»	»	» a 0°	=	1,0451

È un po' solubile nell' acqua calda, quasi insolubile nell'acqua fredda.

Cloroplatinato $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4.2H_2O$.

Questo composto che ho già detto nella nota preliminare contiene 2 molecole di acqua di cristallizzazione che perde alla temperatura di + 100° come lo dimostrano le seguenti determinazioni :

I. gr. 0,1985 di sale asciugato fra carta, perdono gr. 0,0101 di H_2O
II. gr. 0,2044 » » » » » » gr. 0,0108 di H_2O

Da questi dati si calcola :

	trovato I.	trovato II.	calcolato
H_2O %	5,08	5,28	4,90

Il sale secco fonde decomponendosi alla temperatura di 171-172°.

Fenilpirazolino $C_3H_5N_2C_6H_5$ *dal fenipirazolo.*

Non ho potuto avere il fenilpirazolino direttamente dall'epicloridrina e fenilidrazina. Lasciando in riposo per più giorni la soluzione benzinica che contiene il composto $C_3H_5ON_2H_2C_6H_5$ non si ha eliminazione di acqua; eliminazione che avviene solo nel ri-

Digitized by Google

scaldamento; ma allora si sviluppano anche 2 atomi di idrogeno e si ottiene il fenilpirazolo. Sono ricorso perciò all'idrogenazione mediante il sodio e l'alcool.

Una parte di fenilpirazolo si scioglie in 10 a 15 parti di alcole assoluto e nella soluzione bollente si introduce poco alla volta ed a piccoli pezzi $^1/_2$ p. di sodio. La soluzione alcoolica viene aggiunta di acqua; svaporata la maggior parte dell'alcool a bagno maria ed il liquido acquoso sul quale galleggia un olio giallo, si estrae ripetutamente con etere. La soluzione eterea, dopo lavacro acquoso, viene agitata vivamente con una soluzione diluita di acido ossalico, e le acque acide messe da parte per un ulteriore studio.

La porzione eterea viene disseccata con idrato potassico fuso, ed infine distillato l'etere. Il residuo liquido viene sottoposto alla distillazione continuando il riscaldamento fino a che il termometro segna 255°; la porzione che distilla al disotto di questa temperatura è una miscela di fenilpirazolo inalterato e di fenilpirazolino. La porzione rimasta nella stortina, porzione bollente sopra 255°, viene trattata con etere di petrolio (frazione 70-90°) caldo, il quale lascia indisciolta un po' di resina bruciata: la soluzione petrolica raffreddata lentamente deposita dapprima un po' di sostanza oleosa bruna simile alla resina; si decanta, e con successivo raffreddamento seguita a deporsi un po' di materia resinosa; si decanta ancora ed infine col raffreddamento si ha una sostanza cristallizzata in belle lamine che si ottengono perfettamente bianche mediante ricristallizzazione dall'etere di petrolio bollente a 70-90°.

L'analisi dimostra che questa sostanza è un fenilpirazolino.

Difatti:

I. gr. 0,2321 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,6319 di CO_2 e gr 0,1475 di H_2O

II. gr. 0,160 Azoto $V^{764\,mm,5}_{13°}$ cc. 25,4 $V^{76\,mm}_{0°}$ 24,12,

In 100 parti:

	trovato	cacolato per $C_9H_{10}N_2$
C	74,24	73,97
H	7,05	6,86
N	18,92	19,17.

Per lo studio di confronto ho preparato il fenilpirazolino dall'acroleina seguendo esattamente le prescrizioni date dal prof. E Fischer ed ho avuto una rendita un po' migliore di quella che

Digitized by Google

cita nella sua bella Memoria. La rendita in pirazolino puro nella mia preparazione è stata di 45 grammi per 50 grammi di acroleina adoperati.

Il campione col quale ho determinato le costanti fisiche conteneva 19,25 % di azoto invece di 19,17.

Il derivato pirazolinico ottenuto per idrogenazione del fenilpirazolo fonde alla temperatura corretta di 51°,5-52° e bolle alla pressione ridotta a 0° di mm. 763.5 alla temperatura corretta di 273°,5-274°.

Il fenilpirazolino dall'acroleina fonde alla temperatura corretta di 51,5-52° e bolle alla pressione ridotta a 0° di mm. 763,5 alla temperatura corretta di 273°,5-274°.

Tutti e due i pirazolini cristallizzano in belle tavole ben distinte appartenenti al sistema trimetrico (1), e hanno gli assi ottici nello stesso piano e collo stesso angolo; i dui composti sono cristallograficamente identici.

Il fenilpirazolino dal pirazolo, come quello dall'acroleina, si scioglie un po' nell'acqua calda, è solubile nell'alcool, nell'etere e nella benzina; tutti e due danno la colorazione rosso-violetta col dicromato potassico in soluzione acida, e se la soluzione è molto diluita danno una colorazione azzurra. Anche pel derivato dal pirazolo si può riconoscere $^1/_{25000}$ di composto coll'anzidetta reazione.

L'identità dei due derivati pirazolinici è quindi stabilita, e le esperienze che seguono non fanno che confermarla.

Trimetilenfenildiamina $C_3H_6NH_2NHC_6H_5$ *dal fenilpirazolo.*

Le acque acide di acido ossalico risultanti dal lavaggio della soluzione eterea del fenilpirazolino contengono l' ossalato di una base, che si può facilmente isolare. Dapprima si svapora la maggior parte dell'acqua perchè dalla soluzione calda si depositi col raffreddamento l'ossalato cristallizzato in piccoli mammelloni, che viene ulteriormente depurato mediante bollitura con carbone animale e successive cristallizzazioni dall' acqua. Infine, asciugato fra carta e disseccato nel vuoto sull'acido solforico, dà all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,116 sostanze Azoto $V^{770\,mm,5}_{13°}$ cc. 11,2 $V^{76cm}_{0°}$ cc. 10,7

(1) Questi dati li debbo alla cortesia del Dr. Lorenzo Bucca assistente nell'Istituto mineralogico dell'Università di Roma, e colgo l'occasione per porgergli i più vivi ringraziamenti.

Digitized by Google

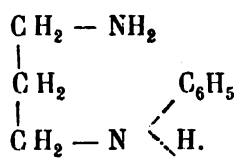
In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_9H_{14}N_2C_2H_2O_4$
N 11,58	11,66

Questo sale è adunque l'ossalato della base che deriva per addizione di 6 atomi di idrogeno al fenilpirazolo

$$C_9H_7N_2 + 6H = C_9H_{14}N_2$$

la quale base non può essere altro che la trimetilenfenildiamina



L'ossalato di trimetilenfenildiamina cristallizza in piccoli mammelloni bianchi, poco solubile nell'acqua fredda, di più caldo; riscaldate a 165-170° imbrunisce e si decompone con sviluppo gassoso a 185-190°.

La base messa in libertà mediante l'idrato potassico è un liquido incoloro appena preparata, ma diventa poco dopo gialliccia e col tempo anche fuori del contatto dell'aria s'imbruna; è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere; ha odore ammoniacale e rammenta quello dell'anilina; bolle senza decomposizione alla temperatura di 276-278° e non si solidifica a — 15°.

All'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,170 sostanza CO_2 gr. 0,4471 H_2O gr. 0,1481

II. gr, 0,3006 Azoto $V^{764,4}_{15^\circ}$ cc.47 $V^{76}_{0^\circ}$ cc 44,2

III. gr. 0,2026 Azoto $V^{765}_{10^\circ}$ cc. 30,6 $V^{76}_{0^\circ}$ cc. 29,4

In 100 parti :

trovato		calcolato per $C_9H_{14}N_2$
C 71,70		72,00
H 9,64		9,33
N 18,47	18,22	18,66

La trimetilenfenildiamina in soluzione acida non dà più la colorazione violacea col dicromato potassico. Riscaldata con soluzione alcoolica d'idrato potassico ed alcune goccie di cloroformio svolge

Digitized by Google

l'odore nauseante degli isonitrili, reazione caratteristica delle basi primarie.

Cloridrato $C_9H_{14}N_2.2HCl$

Il cloridrato venne ottenuto per azione diretta di una corrente di acido cloridrico gassoso e secco sopra la soluzione della base nell'etere puro : si precipitano dei fiocchi bianchi cristallini solubilissimi nell'acqua, dalla quale cristallizzano in aghi raggruppati, pure solubili nell'alcool. Il cloridrato sottoposto all'azione del calore si decompone prima di fondere. All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1051 sostanza, dissecca nel vuoto sull'acido solforico, richiesero cc. 9,5 di soluzione $\frac{N}{10}$ di argento.

Gr. 0,1595 Azoto $V^{751}_{14^\circ}$ cc. 17,5 $V^{76}_{0^\circ}$ cc. 16,1.

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_9H_{16}N_2Cl_2$
Cl 32,08	31,83
N 12,67	12,55

La soluzione acquosa del cloridrato riduce a freddo i sali di platino e di oro, non riduce, nemmeno a caldo, il liquido cupropotassico di Fehling.

Trimetilenfenildiamina dal fenilpirazolino

Per dimostrare sempre più l'identità dei due fenilpirazolini, ho anche studiato la base che deriva per idrogenazione completa del fenilpirazolino dall'acroleina.

Una parte di fenilpirazolino si sciolse in 10 a 12 parti di alcole assoluto ed alla soluzione mantenuta in viva ebollizione si aggiunse poco alla volta 1 p. di sodio, tagliato a piccoli pezzi : terminata l'aggiunta del sodio si diluì con acqua e si svaporò a bagno maria la maggior parte dell'alcool, indi il residuo si agitò diverse volte con etere ; successivamente l'etere con soluzione diluita con acido ossalico ed infine colla concentrazione della soluzione acquosa si ottenne cristallizzato l'ossalato che mediante ricristallizzazione dall' acqua bollente si depurò completamente.

Esso cristallizza in piccoli mammelloni bianchi che imbruniscono a 165-170° e si decompongono con sviluppo di gas a 185-190°.

Digitized by Google

La base libera è un liquido incoloro che pure ingiallisce ed imbrunisce col tempo; è insolubile nell'acqua, non dà la reazione colorata col dicromato potassico in soluzione acida; la sua soluzione cloridrica riduce i sali d'oro e di platino a freddo, non riduce il liquido di Fehling: bolle senza decomporsi a 276-277°.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1412 diedero gr. 0, 3718 di CO_2 e gr. 0,1231 H_2O

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_6H_{14}N_2$
C 71,81	72,00
H 9,63	9,33

II.

PARA-TOLILPIRAZOLO $C_{10}H_{10}N_2 = C_3H_3N_2 -$

Riscaldando a ricadere un peso molecolare di epicloridina con due pesi molecolari di paratolilidrazina sciolta in egual peso di benzina secca si ha un deposito cristallino di cloridrato di paratolilidrazina. Si continua l'ebollizione per 6 a 7 ore, indi si distilla la benzina e si sovrascalda il residuo in bagno ad olio alla temperatura di 140-150°. Succede una viva reazione e distilla dell'acqua. Il prodotto della reazione si ripiglia con acqua, si distilla in corrente di vapore e l' olio giallo d'oro, che passa col vapor d'acqua, si estrae con etere. La soluzione eterea si agita con acido cloridrico diluito e la sostanza cristallizzata che si ottiene colla distillazione dell'etere si ricristallizza dall'alcool o dall'etere di petrolio (frazione bollente 70-90°). L'analisi dimostra che questa sostanza è il p-tolilpirazolo e la rendita è all' incirca il 65 % delle quantità teorica.

Gr. 0,3042 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,8463 CO_2, gr. 0,175 H_2O.

Gr. 0,1654 Azoto $V^{758\,mm.\,5}_{13^\circ}$ cc. 24,5 $V^{76}_{9^\circ}$ cc. 23,08

ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2$
C 75,87	75,94
H 6,39	6,32
N 17,52	17,72

Digitized by Google

Il p-tolilpirazolo cristallizza in belle lamine splendenti, untuose al tatto, di colore bianco con una leggera punta di giallo; fonde a + 32°,5-33° (temp. corretta) in un liquido giallo; bolle senza decomposizione alla pressione ridotta a 0° di mm. 756,9 alla temperatura di 258-259° (termometro nel vapore). È solubile nell'alcool, nell'etere e nell'etere di petrolio; un po' solubile nell'acqua calda e col raffreddamento la soluzione diventa lattiginosa ed infine si separa il pirazolo cristallizzato in belle laminette micacee. Si scioglie nell'acido cloridrico fumante e coll' aggiunta di acqua precipita inalterato, il che dimostra la debole funzione basica del composto. La soluzione alcolica bollente trattata con un pezzettino di sodio ed acidificata con acido cloridrico dà col dicromato potassico un'intensa colorazione rosso-violacea.

La soluzione cloridrica dalla quale s'è separata la soluzione eterea del pirazolo contiene il cloridrato di p-toluidina, dal quale mediante l'idrato potassico si ha la p-toluidina cristallizzata in belle lamine fusibili a + 45°. All'analisi diede:

In 100 parti

trovato	calcolato
N 12,96	13,08

Come residuo della distillazione in corrente di vapore rimane una resina rosso-bruna e dalla soluzione acquosa coll' evaporazione dell'acqua si ha del cloruro ammonico.

Cloroplatinato $(C_3H_3N_2C_7H_7HCl)_2PtCl_4.2H_2O$.

Se si aggiunge alla soluzione del p-tolilpirazolo nell'acido cloridrico fumante, una soluzione di cloruro platinico si ha un precipitato cristallino che si fa ricristallizzare dall'acqua bollente. Si ottiene così in begli aghi prismatici di colore giallo-rosso, poco solubile a freddo, molto a caldo. All' analisi (1) diede il seguente risultato:

(1) Ordinariamente il cloroplatinato del p-tolilpirazolo si depone cristallizzato con 2 mol. di acqua, ma in condizioni speciali dipendenti forse dalla temperatura e dall'acidità della soluzione può deporsi con un numero maggiore di molecole di acqua. Si può infatti avere un idrato con $5H_2O$ ed un altro con $3H_2O$. Se si riscaldano questi due idrati a 100-110° insieme all' acqua si elimina anche l'acido cloridrico e si ha il composto $(C_2H_3N_2C_7H_7)_2PtCl_4$, sotto forma di una polvere cristallina giallo-chiaro insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico anche a caldo. Il comportamento di questi idrati é analogo a quello, studiato da Anderson, della chinolina e picolina. Ritornerò sullo studio di questi composti quando avrò nel laboratorio qualche assistente o studente capace di aiutarmi.

Digitized by Google

I. gr. 0,282 di sale asciugato all' aria perdettero a 100-110° gr. 0,0136 di H_2O e lasciarono alla calcinazione gr. 0,0716 di platino.

II. gr. 0,2223, H_2O perduto a 100-110° gr. 0,0116

III. gr. 0,2265, H_2O perduto a 100 110° gr. 0,011.

In 100 parti

	calcolato per $2H_2O$	trovato I	II	III
H_2O	4,72	4,82	5,21	4,86
Pt (sale anidro)	26,79	26,67		

Il cloroplatinato anidro fonde decomponendosi alla temperatura di 183-184°.

Ioduro di etil-p-tolilpirazolammonio $C_3H_3N_2C_7H_7.C_2H_5.I$.

Quantità equimolecolari di p-tolilpirazolo e di ioduro d'etile si fanno digerire in tubo chiuso per 6 ore alla temperatura di 100-110°; la massa cristallizzata che si ottiene si tratta con acqua alla temperatuta ordinaria e la soluzione acquosa si agita con etere per decolorarla. In seguito si concentra a bagno maria e si lascia in riposo nel vuoto sull'acido solforico. Dopo due o tre giorni il liquido sciropposo si rappiglia in una massa di cristalli prismatici bianchi, duri, solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'etere, che fondono a 104-105°.

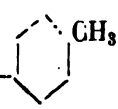
All'analisi si ebbe il seguente risultato :

Gr. 0,2638 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Azoto $V^{760\,mm,\,2}_{12^\circ}$ cc. 19,8 $V^{76\,cm.}_{0^\circ}$ cc. 18,6

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{12}H_{15}N_2I$
N 8,85	8,80.

Para-tolilpirazolino $C_3H_5N_2$— 

dall'acroleina.

Ho preparato questo composto versando una soluzione di 20 gr. di acroleina pura in 50 gr. di etere, in una soluzione raffred-

Digitized by Google

data di 45 gr. di p-tolilidrazina in 500 gr. d'etere ed abbandonando in seguito la miscela alla temperatura ordinaria per 24 ore. Si separa acqua e si deposita una piccola quantità di sostanza fioccosa colorata in giallo-rosso. La soluzione eterea filtrata lascia colla distillazione dello sciogliente un residuo sciropposo al quale s' aggiunge un 350 a 400 gr. di una soluzione al 2 per cento di acido solforico e si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passa il p-tolilpirazolino che rende dapprima lattiginosa l'acqua ed infine col raffreddamento si depone cristallizzato in belle lamine madreperlacee bianche. Non è necessario ricristallizzarlo perchè è puro come lo dimostra l'analisi seguente.

Gr. 0,1698 di sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico diedero gr. 0,4661 di CO_2 e gr. 0,1163 di H_2O.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_2$
C	74,85	75,00
H	7,59	7,50.

La rendita è incirca la metà dell'acroleina impiegata.

Il p-tolipirazolino cristallizza in belle lamine, solubili nell'alcool, nell'etere, nell'etere di petrolio , un po' solubile nell'acqua calda. La soluzione acquosa acidulata con acido solforico e trattata con una goccia di dicromato potassico dà un' elegante colorazione rosso-viola. Si scioglie nell'acido cloridrico fumante l'aggiunta d'acqua lo precipita inalterato. Fonde alla temperatura corretta di +60°,5 e bolle indecomposto alla pressione ridotta a 0° di mm. 757,9 alla temperatura di + 281-282° (termometro immerso nel vapore).

Para-tolilpirazolino dal para-tolilpirazolo.

L'idrogenazione del p-tolilpirazolo si fa nello stesso modo e nelle stesse condizioni di quella del fenilpirazolo. Si scioglie in 10 a 12 parti di alcoole assoluto 1 p. di p-tolilpirazolo ed alla soluzione bollente si aggiunge poco alla volta ½ p. di sodio. Evaporato l'alcool a bagno maria, previa aggiunta d'acqua, si agita il residuo acquoso con etere e in seguito si lava l' etere con una soluzione diluitissima di acido ossalico. Già nell'imbuto dove si fa questo trattamento si precipita l' ossalato della base trimetilenica che si forma nell'idrogenazione e che studieremo in seguito. La porzione eterea separata dall'acqua acida e filtrata viene disseccata con potassa fusa e distillato l' etere , il residuo cristallino che rimane viene sottoposto alla distillazione, raccogliendo a parte la porzione

Digitized by Google

sotto 275°. Quando il termometro segna questa temperatura si sospende il riscaldamento ed il residuo rimasto nella stortina si cristallizza molte volte dall'alcole a 80° (alcoometro). Si arriva mediante ripetute cristallizzazioni ad ottenere il p- tolilpirazolino puro.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1575 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,432 di CO_2 gr. 0,108 di H_2O :

trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_2$
C 74,79	75,00
H 7,61	7,50

Il p-tolilpirazolino dal pirazolo è identico a quello preparato col metodo di E. Fischer coll'acroleina. Difatti cristallizza in belle lamine micacee, solubile nell'alcool, nell'etere, nell'etere di petrolio ed anche un po' nell'acqua calda; la soluzione acquosa acidulata con acido solforico dà col dicromato potassico la stessa colorazione rosso-viola. Fonde alla temperatura corretta di + 60-61° e bolle indecomposto alla pressione corretta a 0° di mm. 757,6 alla temperatura di 280-282° (termometro nel vapore).

Trimetilen-p-tolildiamina $C_3H_6 \begin{cases} \overset{1}{\overline{N}}C_6H_4.\overset{4}{\overline{C}}H_3.H \\ NH_2 \end{cases}$ *dal p. tolilpirazolo.*

La soluzione acquosa, separata dalla soluzione eterea del pirazolino evaporata convenientemente lascia depositare col raffreddamento l'ossalato di trimetilen-p-tolildiamina cristallizzato in piccoli mammelloni duri, formati da piccoli aghetti raggruppati a sfera; invece se si tratta la soluzione acquosa concentrata con alcole, si ottiene cristallizzato in minutissime laminette splendenti. Riscaldato lentamente il composto comincia ad imbrunirsi a 201° e fonde decomponendosi con sviluppo gassoso a 207-208°.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,221 sostanza disseccata nel vuoto sull'acido solforico

Azoto $V^{765\ mm}_{17°}$ cc. 20,4 $V^{76\ cm}_{0°}$ cc. 18,9

Ossia in 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2C_2H_2O_4$
N 10,74	11,02.

Digitized by Google

La base libera è un liquido giallognolo che raffreddata a—15° si rappiglia in una massa cristallina; bolle senza decomposizione a 286-287° (termometro nel vapore). È solubile nell'alcole, nell'etere negli acidi diluiti, insolubile nell'acqua; la soluzione nell'acido solforico diluito dà col dicromato potassico una colorazione rosso-bruna. Riscaldata con alcune goccie di cloroformio e soluzione alcoolica di idrato potassico, svolge l'odore degli isocianuri, caratteristica delle basi primarie.

All'analisi diede il seguente risultato.

Gr. 0,235 sostanza diedero gr. 0,6288, di CO_2 e gr. 0,2092 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2$
C	72,98	73,17
H	9,87	9,75

Il cloridrato di trimetilen-p-tolildiamina venne ottenuto saturando con acido cloridrico gassoso la soluzione eterea della base. In queste condizioni si ottiene sotto forma di fiocchi bianchi cristallini che non fondono ancora a 240°; riscaldato su lamina di platino si volatilizza decomponendosi in parte. È solubilissimo nell'acqua, un poco solubile nell'alcool concentrato e caldo, e l'etere lo precipita dalla soluzione alcoolica in polvere microcristallina. La soluzione acquosa riduce a freddo i sali d'oro, lentamente il cloruro platinico a freddo, immediatamente a caldo; non riduce il liquido di Fehling.

Trimetilen-p-tolildiamina dal p-tolilpirazolino dell'acroleina.

L'idrogenazione del p-tolilpirazolino si fece nello stesso modo di quella del fenilpirazolino. L'ossalato ottenuto in seguito alle diverse manipolazioni (che per brevità tralascio di descrivere) cristallizza in piccoli mammelloni se dalla soluzione acquosa; precipitato invece con alcole si ha in piccole squamette lucenti. È pochissimo solubile nell'alcool, molto nell'acqua e riscaldato incomincia ad imbrunire a 201° e fonde decomponendosi completamente con sviluppo di gas a 207-208°.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1511 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Azoto $V^{764,5\ mm}_{17°}$ cc. 14,2 $V^{76\ cm}_{0°}$ cc. 13,2.

Digitized by Google

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2C_2H_2O_4$
N 10,98	11,02

La base libera è un liquido oleoso giallognolo, che raffreddata a — 15° si rappiglia in massa cristallina, bolle senza decomporsi a 285-287° (termometro nel vapore). È solubile nell'alcool, nell'etere, negli acidi diluiti, insolubile nell'acqua. La soluzione in acido solforico diluito dà col dicromato potassico una colorazione bruna. Riscaldata con cloroformio e potassa alcoolica svolge l'odore caratteristico delle carbilamine.

Cloridrato $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$.

Ho analizzato il cloridrato, ottenuto con lo sciogliere la base nell'acido cloridrico, evaporato a secco a bagno maria, e ripreso il residuo leggermente colorato in bruno con alcole assoluto freddo. Rimane indisciolto e bianco il cloridrato che presenta tutti i caratteri di quello ottenuto dalla base preparata coll'idrogenazione del pirazolo.

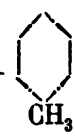
All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,2525 sale seccato nel vuoto sull'acido solforico, richiesero cc. 21,45 soluz. $\frac{N}{10}$ di argento.

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2 2HCl$
Cl 30,15	29,95

III.

Orto-tolilpirazolo $C_3H_3N_2$ — 

Mescolando un peso molecolare di epicloridrina con due pesi molecolari di o-tolilidrazina ed aggiungendo benzina in egual peso dell'idrazina adoperata, si ha, soltanto a caldo, una completa soluzione. Prolungando l'ebollizione della miscela per 4 a 5 ore in matraccio al quale sia unito un refrigerante a ricadere, si ha depositata una piccola quantità di cloridrato di o-tolilidrazina. Si distilla la benzina e si sovrascalda il residuo a bagno d'olio a 140-150°.

Digitized by Google

Avviene la solita reazione, però meno viva che nei casi precedenti e si separa dell'acqua. Il prodotto diluito con acqua si distilla in corrente di vapore; col vapore distilla un liquido giallo chiaro, che viene estratto con etere e la soluzione eterea agitata con acido cloridrico diluito. La soluzione cloridrica contiene il cloridrato di o-toluidina, dal quale si ha la base libera . bollente a 197-198° e che contiene 13,10 di azoto invece di 13,08 quantità teorica.

Come residuo della distillazione a vapore rimane una resina bruna, e dell'acqua che tiene in soluzione grandi quantità di cloruro ammonico, che si può facilmente avere puro per cristallizzazioni successive.

La soluzione eterea, separato l'etere colla distillazione, lascia un residuo liquido che riscaldato bolle quasi tutto alla temperatura di 240-242° (non corretta). La rendita è il 60 % della quantità teorica. L'analisi di questo liquido dimostra che non è altro se non l'ortotolilpirazolo.

Difatti gr. 0,1764 sostanza, diedero gr. 0,4893 CO_2 e grammi 0,1042 H_2O.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2$.
C	75,64	75,94
H	6,55	6,32

L'o-tolilpirazolo è un liquido leggermente giallo, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere; pure solubile nell'acido cloridrico fumante, ma l'aggiunta di acqua lo precipita inalterato. Raffreddato a — 10° si conserva liquido, bolle indecomposto alla temperatura corretta di 246°,5 essendo la pressione ridotta a 0° di mm. 754,1. La sua densità allo stato liquido è espressa dai seguenti numeri:

a	0°	riferita all'acqua	a	0°	1,0868
	+ 13°	» »	»	0°	1,0746
	+ 13°	» »	+	13°	1,0753
	+ 100°,3	» »	»	0°	0,9984

Cloroplatinato $(C_3H_3N_2C_7H_7HCl)_2PtCl_4$

Si ottiene sotto forma di bei prismetti di colore giallo-rosso, poco solubile nell'acqua fredda; non contiene acqua di cristallizzazione; fonde decomponendosi alla temperatura di 200-201°. All'analisi diede il seguente risultato:

Digitized by Google

Gr. 0,1663 di sale asciugato fra carta, non perdettero di peso a 120° e calcinati lasciarono gr. 0,0446 di Platino.

Da questi dati si calcola in 100 parti :

trovato	calcolato
Pt 26,81	29,79

Joduro di etil-o-tolilpirazolammonio $C_3H_3N_2C_7H_7C_2H_5I$.

Cristallizza da una soluzione acquosa sciropposa in aghi prismatici bianchi, solubilissimo nell'acqua, insolubile nell'etere. Fonde a 98-100°.

All'analisi diede il seguente risultato.

Gr. 0,2582 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Azoto $V^{753\,mm}_{13^\circ}$ cc. 19,8 $V^{76\,cm}_{0^\circ}$ cc. 18,4.

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{12}H_{13}N_2I$
N 8,95	8,80

Idrogenazione dell'o-tolilpirazolo.

Se si tratta la soluzione alcoolica bollente dell' o-tolilpirazolo con sodio , indi si acidifica con acido solforico e si aggiunge una goccia di soluzione di dicromato potassico non si ha alcuna colorazione. Questa reazione caratteristica di tutti i derivati pirazolici, finora conosciuti, non avviene nemmeno se l'idrogenazione è fatta a freddo coll' amalgama di sodio in mezzo lievemente acidificato con acido acetico.

Siccome le diamine, ultimi prodotti di idrogenazione dei due pirazoli studiati, non danno colorazioni caratteristiche cogli ossidanti, la mancanza in questo caso di una colorazione indicante il derivato pirozolinico potrebbe darsi all' idrogenazione più profonda della molecola, perciò ho creduto necessario di ripetere anche per questo pirazolo lo stesso processo di idrogenazione seguito per gli altri.

La parte acquosa proveniente dal trattamento col sodio della soluzione alcoolica dell' o-tolilpirazolo venne estratta con etere , e l'etere agitato con soluzione diluita di acido ossalico.

La soluzione ossalica concentrata non diede altro che un po' d'acido ossalico cristallizzato. La soluzione eterea, dopo agitazione

Digitized by Google

con soluzione diluita di idrato potassico e disseccamento con potassa fusa, lascia alla distillazione un residuo liquido, bollente a 246° (termometro nel vapore) che presenta tutti i caratteri dell'o-tolilpirazolo. Inoltre una determinazione di azoto diede il seguente risultato :

Gr. 0,1075 sostanza Azoto $V^{755mm}_{17°}$ cc.16,5 $V^{76cm}_{0°}$ cc.15,3

In 100 parti :

trovato	calcolato per $C_3H_3N_2C_7H_7$
N 17,87	17,72

In tal modo rimane dimostrato che nelle condizioni che gli altri pirazoli danno il derivato pirazolinico e la diamina trimetilenica sostituita, l'o-totilpirazolo rimane inalterato. Può darsi che questa inalterabilità dipenda solo dalle condizioni di temperatura dell'idrogenazione, ma può anche darsi che sia esclusivamente dipendente dalla posizione orto del gruppo metile nel nucleo aromatico, e propendo tanto più per quest'ultima ipotesi, che esperienze ulteriori chiariranno, perchè, tanto l'o-tolilpirazolo come il derivato pirazolinico , che descriverò in seguito , presentano un complesso di proprietà che li distacca dagli altri due pirazoli e loro derivati pirazolinici.

Orto-tolilpirazolino $C_3H_5N_2$ — *dall'acroleina*

Per la preparazione di questo composto ho adoperato 40 gr. di acroleina pura sciolta in 100 gr. di etere e 90 gr. di o-tolilidrazina sciolta in 600 gr. di etere. Ho ottenuto all'incirca 20 gr. di un olio giallognolo che distillato passò tutto alla temperatura di 270-272° (termometro nel vapore).

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1829 di sostanza diedero gr. 0,5012 di CO_2 gr. 0,1232 di H_2O.

Ossia in 100 parti :

trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_2$
C 74,68	75,00
H 7,47	7,50

Digitized by Google

L'o-tolilpirazolino è un liquido incoloro, appena distillato, che prende subito una leggera punta di giallo; è pochissimo solubile nell'alcool e nell'etere. La soluzione acquosa acidulata con H_2SO_4 dà col dicromato potassico una colorazione azzurra d'indaco; la soluzione acquosa-alcoolica una colorazione violacea. Raffreddato a —15° si conserva liquido; bolle alla temperatura corretta di 271° alla pressione ridotta a 0° di mm 759,5 senza subire decomposizione. La densità allo stato liquido a 0° riferita all'acqua pure a 0° è uguale a 1,084, si scioglie nell'acido cloridrico fumante e l'acqua lo precipita.

Trimetilen-o-tolildiamina $C_3H_6\begin{cases} NH_2 \\ \overset{I}{N}\begin{cases} H \\ C_6H_4.\overline{CH_3}^{\,2} \end{cases} \end{cases}$ *dall'o-tolilpirazolino.*

L'o-tolilpirazolino sciolto in alcoole assoluto venne trattato con sodio nello stesso modo tenuto per l'idrogenazione degli altri pirazolini.

L'ossalato della base cristallizza dalla soluzione acquosa in fini aghi bianchi riuniti a sfera, in modo da formare piccoli mammelloni: è solubile nell'acqua a freddo, insolubile nell'alcole. Riscaldato incomincia ad annerirsi a + 175°, e fonde decomponendosi completamente con sviluppo gassoso a 194-196°.

All'analisi diede il seguente risultato:

G. 0,108 sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Azoto $V^{764\,mm}_{17°}$ cc. 10,5 $V^{76\,cm}_{0°}$ cc. 9,7.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

trovato	calcotato per $C_{10}H_{16}N_2.C_2H_4O_4$
N 11,27	11,02

La trimetilen-o-tolildiamina, ottenuta per decomposizione dell'ossalato con idrato potassico é un liquido giallognolo insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, e nell'etere; non si solidifica se vien raffreddata a — 15°. È solubile negli acidi diluiti, e la soluzione solforica aggiunta di alcune gocce di dicromato potassico prende una colorazione bruna. Bolle alla temperatura di 280-282° ed all'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1815 di sostanza diede gr. 0,4876 di CO_2 e gr. 0,1615 di H_2O.

Digitized by Google

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2$
C	73,32	73,17
H	9,86	9,75.

Bollendo la base con un po' di soluzione alcoolica di idrato potassico ed alcune gocce di cloroformio, si svolge l'odore caratteristico delle carbilamine.

Cloridrato $C_{10}H_{16}N_2 2HCl$.

Ottenuto sciogliendo la base nell'acido cloridrico acquoso e di media concentrazione. Evaporato il liquido a secchezza e ripreso il residuo con alcole assoluto rimane indisciolto per la massima parte il cloridrato bianchissimo.

Dall'acqua cristallizza in begli aghi fini solubilissimi, è pure un po' solubile nell'alcool e l'etere lo precipita. La soluzione acquosa riduce i sali di platino lentamente a freddo, rapidamente a caldo. Riscaldato lentamente in tubicino di vetro sottile comincia a rammollirsi a 219°, e fonde decomponendosi a 224°.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1184 sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico richiesero cc. 10 di soluzione $\frac{N}{10}$ di argento.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl	29,98	59,95

IV.

Conclusione.

Dalle esperienze descritte posso venire a parecchie conclusioni.

1. L'epicloridrina reagendo colle idrazine aromatiche primarie dà luogo ad un pirazolo monosostituito. Questa reazione posso rappresentarla colla seguente equazione generale :

$$\underset{\text{epicloridrina}}{C_3H_3H_2OCl} + 2H_3H_2.R_1 = \underset{\text{pirazolo sostituito}}{C_3H_3N_2.R_1} + H_2O + NH_4Cl + NH_2R_1$$

Digitized by Google

Casi particolari studiati :

$$a)\quad C_3H_3OH_2Cl + 2H_2N_2\text{-}C_6H_5 = \underset{\text{fenilpirazolo}}{C_3H_3N_2.C_6H_5} + H_2O + NH_4Cl + NH_2C_6H_5$$

$$b)\quad C_3H_3OH_2Cl + \underset{\text{p-tolilidrazina}}{2H_2N.\overset{1}{\overline{HN}}.C_6H_4.\overset{4}{\widehat{CH_3}}} = \underset{\text{p-tolipirazolo}}{C_3H_3\overset{1}{\overline{N_2}}.C_6H_4.\overset{4}{\widehat{CH_3}}} + H_2O + NH_4Cl + N\begin{cases}C_7H_7\\ H_2\end{cases}$$

$$c)\quad C_3H_3OH_2Cl + \underset{\text{o-tolilidrazina}}{2H_2N\overset{1}{\overline{HN}}.C_6H_4.\overset{2}{\widehat{CH_3}}} = \underset{\text{o-tolilpirazolo}}{C_3H_3\overset{1}{\overline{N_2}}.C_6H_4.\overset{2}{\widehat{CH_3}}} + H_2O + NH_4Cl + N\begin{cases}C_7H_7\\ H_2\end{cases}$$

2. L'acroleina invece reagendo colle idrazine aromatiche primarie genera, come ha trovato E. Fischer (1), un pirazolino monosostituito:

$$C_3H_5O + H_3N_2R_1 = H_2O + C_3H_5N_2R_1$$

Ho generalizzato questa reazione studiandola nel caso dell'orto e para-tolilidrazine.

3. L'idrogenazione limitata dei pirazoli col sodio ed alcole dà il derivato pirazolinico, il quale è identico a quello che si ottiene dall'acroleina.

Dei tre pirazoli studiati solo l'o-tolilpirazolo non dà questa reazione , ma , come ho già detto più sopra, questo dipende con molta probabilità dalla posizione orto del gruppo metile, la quale ha un'influenza sulle proprietà di questo composto.

Riassumo nel seguente quadro le proprietà dei tre pirazoli e dei loro derivati perchè il lettore possa giudicare delle analogie e delle differenze.

(1) Liebig's, Annalen, t. CCXXXIX, p. 195.

Digitized by Google

Pirazoli

	Fenilpirazolo	*p-tolilpirazolo*	*o-tililpirazolo*
Formola	$C_3H_3N_2$-C_6H_3	$C_3H_3N_2$—	$C_3H_3N_2$ —
Stato fisico alla temperatura ordinaria	liquido giallo	solido bianco	liquido leg. giallo
Punto di fusione .	+ 11°-11°,5	+ 32°,5-33°	liquido a — 10°
Punto di ebbollizione	+ 246°,5	+ 258-259°	+ 246°,5
Densità liquido . . .	1,1138	—	1,0868
Cloroplatinato . . .	Acq. di cristal. 2 mol.	2 mol.	Anidro
Iodoetilato	punto fus. 116-117°	104-105°	98-100°

Pirazolini

Formola	$C_3H_5N_2C_6H_5$	$C_3H_5\overset{1}{N}\overset{4}{N}C_6H_4.CH_3$	$C_3H_5\overset{1}{N}\overset{2}{N}C_6H_4.CH_3$
Stato fisico	solido	solido	liquido
Punto di fusione .	+ 31°5-32°	+ 60°5	liquido a — 15
Punto di ebollizione	+ 273°,5-274°	+ 281-282°	+ 271°

Diamine

Formola	$C_3H_6(NH_2)(NH.C_6H_5)$	$C_3H_6(NH_2)(\overset{1}{N}HC_6H_4.\overset{4}{C}H_3)$	$C_3H_6(NH_2)(\overset{1}{N}HC_6H_4.\overset{2}{C}H_3)$
Punto di fusione .	al disotto di — 15°	superiore a — 15°	al disotto di — 15°
Punto di ebollizione	276-278°	286-287°	280-282°

Digitized by Google

4. L'idrogenazione completa dei pirazoli e dei pirazolini genera le trimetilendiamine sostituite.

$$\underset{\text{pirazolo}}{C_3H_3N_2\text{-}R_1} + H_2 = \underset{\text{pirazolino}}{C_3H_5N_2R_1}$$

$$C_3H_5N_2R_1 + 3H_2 = (CH_2)_3\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ N\begin{cases} \\ R_1 \end{cases} \end{cases}$$

Trimetilendiamina sostituita

5. Finalmente posso ora discutere la quistione proposta nella mia nota preliminare cioè, se il nucleo pirazolo dei miei derivati sia isomero od identico col pirazolo di Knorr.

L'eguaglianza delle due coppie di pirazolini, quelli derivanti dall'acroleina e quelli derivati dai pirazoli, mi dimostrano che il nucleo pirazolico è lo stesso nelle due serie di composti e quest'identità viene riconfermata dall'eguaglianza delle trimetilendiamine sostituite, che si ottengono per idrogenazione completa tanto dei pirazolini quanto dei pirazoli.

Intorno alla costituzione intima del pirazolo, quantunque nello stato attuale delle nostre cognizioni non si possa assolutamente dimostrare quella suggerita dal Knorr, pure la formazione dei pirazolini dall'acroleina, gli fanno acquistare, un grande grado di probabilità, anche se siamo costretti in questo caso ad ammettere una trasposizione molecolare. Difatti le reazioni coll'acroleina avvengono in due fasi già ammesse dal prof. E. Fischer (Liebig's, Annalen t. CCXXXIX, p. 195) e che io ho avuto occasione di seguire passo a passo nella formazione dei pirazolini studiati.

I^a fase.

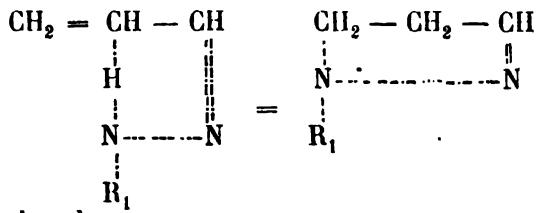
$$R_1 - \underset{\underset{H}{|}}{N} - NH_2 + CH_2 = CH - C\begin{cases} O \\ H \end{cases} = H_2O + \begin{matrix} CH_2 = CH - CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ R_1\underset{H}{N} - N \end{matrix}$$

Questa reazione avviene alla temperatura ordinaria ed il composto idrazinico dell'aldeide acrilica che si forma, non si altera quando si distilla l'etere che lo tiene in soluzione. Allorquando si acidula con acido solforico diluito e si riscalda in corrente di

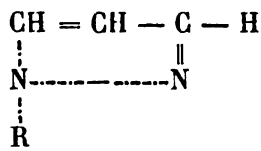
Digitized by Google

vapore succede la trasformazione molecolare che dà origine al derivato pirazolinico, trasformazione che si riconosce facilmente dalla colorazione col dicromato potassico. Nel caso speciale dell' o-tolilidrazina la trasformazione succede solo dopo un certo tempo di riscaldamento.

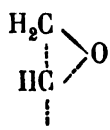
II^a fase.



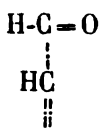
e quindi il pirazolo:



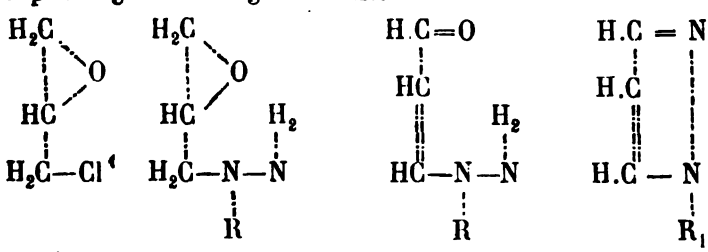
Dall'altra parte la epicloridrina in talune reazioni dà dell'acroleina (1) cioè il gruppo



si trasforma in gruppo aldeidico di aldeide non satura



perdendo due atomi di idrogeno, epperciò la trasformazione in pirazolo può seguire le seguenti fasi:



epicloridrina — 2° composto — composto disidrogenato e trasformazione in aldeide — pirazolo sostituito.

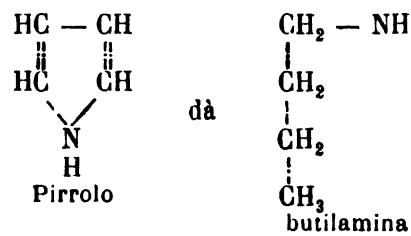
(1) A. Claus e G. Stein Berl. berich. t. XX, p. 858.—Carstanjan. Berl. berich. t. V, p. 810.

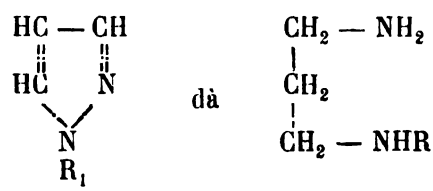
Digitized by Google

Ammessa questa formola pel pirazolo, come più probabile e come quella che serve a spiegare le reazioni sinora conosciute di questa classe di composti, ne viene di conseguenza che i prodotti finali di idrogenazione, essendo ammoniache primarie perchè danno la reazione delle carbilamine col cloroformio ed idrato potassico, ed inoltre dei cloridrati stabili con 2 molecole di acido cloridrico, non sono altro che trimetilendiamine mono-sostituite:

Della trimetilendiamina, che vennne ottenuta la prima volta da E. Fischer e H. Koch (1) non erano finora conosciuti derivati di sostituzione dell'idrogeno del gruppo amidico con radicali. Il metodo ora descritto permette di riempire questa lacuna e riesce tanto più opportuno ora che s'è dimostrato che la cadaverina non è altro che una diamina poli-metilenica (2) e che questa classe di corpi va perciò acquistando un grandissimo interesse.

La formazione della trimetilendiamina sostituita rannoda sempre più il pirazolo al pirrolo, perchè anche quest'ultimo, come Ciamician e Magnaghi (3) hanno dimostrato, dà butilamina normale:





(1) Berl. Berich. t. XVII, 1799. Vedi anche E. Lellmann e E. Würthner (Berl. berich. Ref. t. XVIII; p. 325).

(2) Ladenburg. (Berl. berich. t. XIX p. 2585. t. XX, p. 2216).

(3) Gaz. chim. Ital. XV, p; 487.

Digitized by Google

Prima di terminare debbo esprimere la mia riconoscenza a S. E. il Ministro Boselli che, coll' assegno straordinario al laboratorio di chimica generale di questa Università, mi ha messo in grado di poter acquistare alcuni prodotti che servirono già per le presenti ricerche ed altri che serviranno per le future esperienze che farò estendendo la reazione alle idrazione della naftalina e a quelle della serie grassa.

Nello stesso tempo, intendo con questa prima Memoria riservarmi il campo di studio sui pirazoli monosostituiti, su quelli polisostituiti che potrò ottenere dai loro derivati bromurati e sulle diamine (1) che risulteranno dalle due serie di composti, ed insisto tanto più su questo punto, perchè la mancanza assoluta di collaboratori mi obbliga a progredire lentamente nel lavoro.

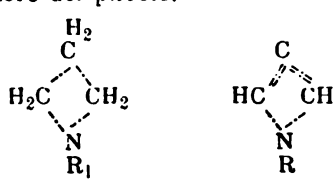
Laboratorio di chimica generale della R. Università. Messina.

---

(1) Spero fra poco di poter riferire sulle esperienze che ho intrapreso col cloridrato di trimetilenfenildiamina. Pare che questo sale per azione del calore elimini cloruro ammonico e dia la base iminica (Ladenburg), cioè abbia la reazione seguente:

$$(CH_2)_3 \begin{matrix} NH_2HCl \\ N - HHCl \\ R_1 \end{matrix} = NH_4Cl + (CH_2)_3 = N - R_1HCl.$$

e questa base iminica non sarebbe altro che il prodotto di idrogenazione di un omologo inferiore del pirrolo.



starebbe cioè a questo composto negli stessi rapporti che sta la pirrolidina al pirrolo.

Digitized by Google

Sugli acidi carbossilici dei c-metilindoli (1)

di G. CIAMICIAN e G. MAGNANINI.

Il presente ed il seguente lavoro, sui quali fu fatta una breve relazione preliminare (2) nello scorso febbraio vennero intrapresi allo scopo di comparare il modo di comportarsi di alcuni derivati dell'indolo, in certe reazioni con quello dei corrispondenti derivati del pirrolo. L'analogia che esiste fra il pirrolo e l'indolo si manifesta nelle reazioni desritte in queste due note in modo veramente sorprendente e la differenza di comportamento più notevole che si riscontra, è quella di una maggiore stabilità nei derivati indolici, dovuta certamente alla presenza del residuo aromatico nella molecola di questi ultimi.

È noto che si può introdurre abbastanza facilmente il carbossile nel pirrolo e nei c-metilpirroli (3) facendo agire l'anidride carbonica a temperatura elevata sui composti potassici di queste sostanze. Questa reazione è applicabile anche agli indoli. L'indolo è pur troppo ancor sempre un composto difficile ad aversi in quantità notevole, e noi ci siamo limitati perciò ad introdurre il carbossile nei due c-metil-indoli (metilchetolo e scatolo), che si possono preparare agevolmente in grande quantità mediante le belle sintesi di Emilio Fischer.

I c-metilindoli non si combinano col potassio metallico, che molto difficilmente, ma per introdurvi il carbossile non è necessario partire dalle combinazioni potassiche, basta riscaldare, come si fa nella sintesi degli acidi ossinaftoici, un miscuglio equimolecolare del metilindolo e di sodio metallico in una corrente di anidride carbonica secca.

La reazione che avverrà secondo l'eguaglianza

$$C_9H_9N + Na + CO_2 = \underset{\underset{COONa}{|}}{C_9H_8N} + H,$$

(1) La nomenclatura usata in questa e nella seguente nota è quella che io ho adottata pei derivati del pirrolo nella mia monografia su questa sostanza. Ciamician.

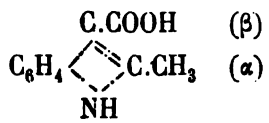
(2) Gazz. chim. XVIII, 59.

(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. XIV 264; Ciamician, Gazz. chimica XI, 226.

Digitized by Google

non dà un rendimento corrispondete alla teoria, perchè resta sempre inalterata una parte del metilindolo impiegato assieme ad una parte del sodio metallico. La trasformazione dello scatolo dà risultati migliori di quella del metilchetolo.

Acido α-metil-β-indolcarbonico (metilchetolcarbonico)



Per preparare l'acido metilchetolcarbonico si riscalda un miscuglio di 10 gr. di metilchetolo, e 3,6 gr. di sodio metallico in una stortina rivolta all' insù, in un bagno di lega di piombo e stagno, mentre si fa passare attraverso alla massa fusa una lenta corrente di anidride carbonica secca. Il sodio si discioglie lentamente nel metilchetolo con sviluppo di gaz (idrogeno?) e si trasforma in una massa solida. Si riscalda per tre o quattro ore a 230-240°, per ultimo si eleva la temperatura fino a 310-315°. Il metilchetolo che si volatilizza, si condensa nel collo della storta e ricade. In fine della operazione tutta la massa è solidificata ed ha un colore bruno o biancastro. Il prodotto della reazione viene trattato nella stortina, in cui si trova, prima con alcool, per liberarlo dal sodio metallico, che rimane sempre in parte inalterato, e poi con acqua per discioglierlo completamente. Si scaccia l'alcol a b.m; e si filtra il liquido alcalino, meglio ancora lo si distilla in una corrente di vapore acqueo, per eliminare il metilchetolo, che non ha preso parte alla reazione. Acidificando la soluzione alcalina con acido solforico diluito ed estraendo più volte con etere, si ottiene finalmente l'acido metilchetolcarbonico greggio che è per lo più molto colorato. Da 10 gr. di metilchetolo se ne ottengono 3 grammi.

La purificazione del nuovo composto è una operazione difficile e richiede molto tempo e molto materiale. Il prodotto greggio venne prima fatto cristallizzare dall'alcool diluito bollente, perchè nell'acqua è quasi insolubile, senza però un notevole vantaggio. Il metodo migliore è quello di fare cristallizzare alcune volte il prodotto secco, dall'acetone bollente; per raffreddamento si ottengono scagliette o tavolette rombiche quasi bianche, che contengono acetone di cristallizzazione. Si seccano perciò a 100° e la sostanza, che resta colorata in roseo, viene purificata completamente scioglien-

Digitized by Google

dola in un miscuglio di benzolo e di etere acetico, agitando a lungo la soluzione etereo-benzenica con nero animale, concentrando il liquido quasi scolorato e precipitando con etere petrolico. Per ultimo si fa cristallizzare il prodotto alcune volte da poco etere acetico bollente.

L'acido metilchetolcarbonico, ottenuto nel modo descritto, forma una polvere bianca, cristallina, che fonde scomponendosi in metilchetolo ed anidride carbonica a 170-172°. Il punto di fusione, che è veramente un punto di scomposizione, sembra non essere costante, ma dipendere dal modo di riscaldamento; elevando rapidamente la temperatura del bagno si osserva un punto di fusione più alto.

L'analisi dette numeri, che concordano con la formola:

« $C_{10}H_9NO_2$ »

Gr. 0,2740 di sostanza dettero gr. 0,6902 di CO_2 e gr. 0,1314 di H_2O.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
C 68,70	68,56
H 5,33	5,14

L'acido metilchetolcarbonico è assai poco solubile nell'acqua, poco solubile nel benzolo, più solubile nell'alcool ed etere acetico, si scioglie facilmente nell'acetone ed è quasi insolubile nell'etere petrolico.

Bollendo la sua soluzione acquosa si scinde in parte in metilchetolo ed acido carbonico. La scissione avviene più prontamente bollendo la soluzione ammoniacale dell'acido.

Il sale argentico [$C_{10}H_8AgNO_2$] si ottiene precipitando la soluzione neutra dell' acido nell' ammoniaca, con nitrato argentico. Forma un precipitato bianco, cristallino, che dette all' analisi il seguente risultato.

Gr. 0,1359 di sostanza dettero gr. 0,0516 di argento.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_8AgNO_2$
Ag 37,96	38,29

L'acido metilchetolcarbonico dà in soluzione acquosa le seguenti reazioni:

Con *cloruro ferrico* in soluzione diluita una colorazione bruna

Digitized by Google

e poi un precipitato brunastro; in soluzione concentrata subito un precipitato bruno :

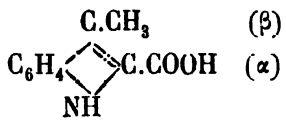
Con *acetato di piombo* in soluzione concentrata un precitato bianco.

La soluzione acquosa del sale ammonico dell' acido metilchetolcarbonico dà :

Con *solfato di rame* un precipitato verde mela.

Con *cloruro mercurio* un precipitato bianco.

Acido β-metil-α-indolcarbonico (scatolcarbonico)



La preparazione dell'acido scatolcarbonico dallo scatolo, corrisponde perfettamente a quella ora descritta dell'acido metilchetolcarbonico. Si riscaldano 8 gr. di scatolo per volta con 1 gr. di sodio in una corrente di anidride carbonica alla stessa temperatura indicata nella preparazione già descritta. La massa ottenuta viene trattata con alcool per eliminare il sodio metallico, indi con acqua ed infine distillata con vapore acqueo per scacciare lo scatolo rimasto inalterato. Acidificando il residuo con acido solforico diluito ed estraedo con etere, si ottiene l' acido scatolcarbonico greggio, che si fa cristallizzare una volta dall'alcool diluito bollente, aggiungendo carbone animale. Per raffreddamento del liquido filtrato si ottiene il composto ancora notevolmente colorato.

Da 12 gr. di scatolo impiegato si ottennero 3 gr. di acido cristallizzato dall'alcool e 7, 5 gr. di scatolo ricavato mediante la distillazione con vapore acqueo. L'ulteriore purificazione dell'acido riuscì sciogliendolo nel benzolo bollente, agitando per molto tempo la soluzione benzenica diluita, con nero animale e precipitando il filtrato convenientemente concentrato con etere petrolico. Si separano immediatamente aghetti colorati leggermente in giallo, che si fanno cristallizzare ancora una volta dal benzolo bollente, aggiungendo alla soluzione un poco d'etere petrolico.

L'acido scatolcarbonico, così ottenuto, forma aghetti bianchi o squamette madreperlacee che fondono a 165-167°.

L'analisi dette numeri concordanti con la formula :

« $C_{10}H_9NO_2$ »

Digitized by Google

Gr. 0,2300 di sostanza dettero gr. 0,5790 di CO_2 e gr. 0,1126 di H_2O.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
C 68,65	68,56
H 5,43	5,14

L'acido scatolcarbanico è poco solubile nell'acqua, facilmente nell'alcool e nell'etere, meno solubile nel benzolo bollente ed insolubile nell'etere petrolico.

Fondendolo si scompone in scatolo ed anidride carbonica, ma è più stabile dell'acido metilchetolcarbonico. La sua soluzione ammoniacale resiste alla ebollizione più di quella dell'acido metilchetolcarbonico.

L'acido scatolcarbonico riscaldato con acido solforico concentrato su di un vetro di orologio, dà una bellissima colorazione rosso-porpora che sembra essere propria solamente di alcuni derivati dello scatolo. L'istessa colorazione viene prodotta dallo scatolo e dall'α-acetilscatolo. Non danno la reazione nè il metilchetolo (che produce una lieve colorazione rosea), nè l'acido metilchetolcarbonico e neppure la danno gli acidi α-indolcarbonico e β-indolcarbonico, che si ottengono dal metilchetolo e dallo scatolo per fusione con potassa caustica.

L'acido scatolcarbonico, che è stato ottenuto ultimamente per sintesi da W. Wislicenus ed Ed. Arnold dall' idrazone dell'acido propionilformico (1), è senza dubbio identico al nostro, abbenchè questi chimici abbiano trovato il punto di fusione del loro prodotto un poco inferiore al nostro cioè 164-165°. Per ultimo è da notarsi che l'acido scatolcarbonico di H. ed F. Salkowski, ricavato dalle proteine nei processi di fermentazione naturale ed artificiale, differisce notevolmente dall' acido scatolcarbonico ottenuto da noi e Wislicenus ed Arnold, principalmente perchè la nostra sostanza non dà le colarazioni con acido nitroso e con cloruro di calce, descritte da E. Salkowski, e non dà, che molto più difficilmente, la colorazione con cloruro ferrico. Se l'acido scatolcarbonico naturale sia perciò da ritenersi un composto diverso da quello prodotto sinteticamente è cosa che noi non possiamo decidere, perchè potrebbe darsi benissimo, che le differenze di comportamento rilevate da W. Wislicenus ed Arnold, destassero da piccole traccie

(1) Berl. Ber. XX, 3395.

Digitized by Google

di materia estranea. che accompagna l'acido scoperto da H. ed E. Salkowski.

Per ultimo è da notarsi che l'acido scatolcarbonico dà per riscaldamento con anidride acetica un composto che è probabilmente la sua *imminanidride*. L'acido α-indolcarbonico di cui l'acido scatolcarbonico é l'omologo superiore, dà come risulta dalla nota seguente, molto facilmente l'imminanidride. Se si bolle l'acido scatolcarbonico con anidride acetica in un tubetto, si ottiene, scacciando l'eccesso del reattivo e riscaldando il residuo, una sostanza sublimata in aghetti gialli, insolubile nel carbonato e nell'idrato sodico. Questo corpo, che non è certo, nè scatolo, nè acetilscatolo, non può essere altro che l'imminanidride dell'acido scatolcarbonico.

Crediamo utile di riunire nel seguente specchietto, in fine della presente comunicazione, le proprietà principali degli acidi scatolcarbonico e metilchetolcarbonico.

	acido α-metil-β-indolcarbonico (metilchetolcarbonico)	acido β-metil-α-indolcarbonico (scatolcarbonico)
Punto di fusione	Si scinde intorno a 170-172° in CO_2 e metilchetolo. La sua soluzione ammoniacale dà coll'ebullizione prontamente metilchetolo libero.	Fonde a 165-167° scomponendosi in CO_2 e scatolo. La sua soluzione ammoniacale resiste alla ebollizione.
Con acido solforico	Non dà nessuna reazione.	Dà per riscaldamento una intensa colorazione rosso porpora.
Con cloruro ferrico	Dà in soluzione acquosa un precipitato bruno.	Dà in soluzione acquosa un precipitato bruno.
Con acetato piombico	Dà in soluzione acquosa concentrata un precipitato bianco.	Dà in soluzione acquosa un precipitato bianco.
Con acetato ramico	La soluzione acquosa del sale ammonico dà un precipitato verde	La soluzione acquosa del sale ammonico dà un precipitato verde chiaro.

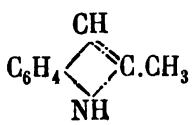
Digitized by Google

Sugli acidi carbossilici dell'indolo;

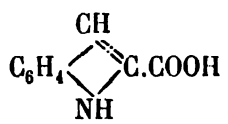
Nota di G. CIAMICIAN e CARLO ZATTI.

Gli omologhi del pirrolo non danno per ossidazione con gli ossidanti ordinari gli acidi carbossilici corrispondenti, e anche in ciò essi ricordano i fenoli aromatici, che non si lasciano trasformare negli ossiacidi, che mediante speciali reazioni. Gli omologhi dell' indolo si comportano analogamente, ed è noto che p. es. il metilchetolo ossidato col permanganato potassico si converte in acido acetil-o-amidobenzoico (1). Ci è sembrato perciò importante di ricercare se si potessero ottenere gli acidi indolcarbonici dai c-metilindoli per fusione con potassa caustica, come si ottengono gli acidi pirrolcarbonici ossidando con potassa fondente le combinazioni potassiche degli omologhi del pirrolo (2). Le nostre previsioni sono state confermate pienamente dall'esperienza ed anche in certo modo superate, inquantocchè questa reazione conduce nella serie indolica a rendimenti molto migliori di quelli che si hanno nella serie del pirrolo.

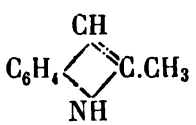
Il metilchetolo e lo scatolo si convertono negli acidi *α-indolcarbonico* e *β-indolcarbonico*.



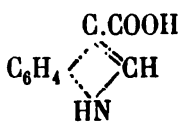
α-metilindolo
(metilchetolo)



acido α-indolcarbonico



β-metilindolo
(scatolo)



acido β-indolcarbonico

L'acido α-indolcarbonico è stato già ottenuto da E. Fischer per sintesi diretta, dall'idrazone dell'etere piruvico; la preparazione di

(1) Jackson Berl. Ber. XIV, 885.

(2) Ciamician, Gazz. chim. XI, 226; Dennstedt e Zirmmermann, Berl. Ber. 1887, 850.

Digitized by Google

quest'acido dal metilchetolo è però ora il metodo più conveniente per ottenerlo in grandi quantità, perchè il metilchetolo è un materiale facile ad aversi e la fusione con potassa dà un rendimento di acido greggio che ascende fino al 50 % del metilchetolo impiegato. L'acido β-indolcarbonico non era stato ottenuto finora; la sua preparazione è però assai più tediosa di quella dell'altro isomero, per le proprietà dello scatolo, per il rendimento di gran lunga inferiore e per la difficoltà che si incontra nella purificazione del nuovo acido.

1°. Acido α-indolcarbonico

Si prepara quest'acido dal metilchetolo fondendo quest'ultimo con un peso dieci o quindici volte maggiore di potassa caustica in una capsula d'argento. Il metilchetolo non si combina immediatamente con l'idrato potassico fuso, per cui è necessario impedire che il metilchetolo si volatilizzi prima di aver potuto entrare in reazione. Questa condizione tanto importante per la buona riuscita dell'esperienza si realizza facilmente, tenendo coperta la capsula nel primo periodo della fusione, con un vetro d'orologio pieno d'acqua. Il metilchetolo si condensa quasi completamente sulla superficie convessa del vetro e ricade nella capsula, mentre il vapore acqueo, che si genera nella prima fase della reazione, può liberamente sfuggire, non essendo la capsula chiusa ermeticamente dal vetro d'orologio, che per la sua trasparenza permette inoltre di seguire l'andamento della reazione.

L'andamento dell'operazione é il seguente: Si fonde prima la potassa sino ad eliminarvi tutta l'acqua che ordinariamente contiene e si introduce rapidamente il metilchetolo (si possono impiegare 5 o 10 gr. di metilchetolo), dopo aver lasciato raffreddare convenientemente la massa fusa, si copre subito col vetro pieno d'acqua e si comincia a scaldare moderatamente. Il metilchetolo fonde, si volatilizza, ricade, e mentre si svolge vapor acqueo, si converte a poco a poco in liquido nero, denso, oleoso, galleggiante sulla potassa fusa. Questa materia oleosa sarà probabilmente il composto potassico dall'α-metilindolo, perchè interrompendo a questo punto l'operazione e trattando con acqua la massa, si riottiene quasi completamente il metilchetolo. Quando la materia fondente non emette più vapori di metilchetolo, si toglie il vetro e si agita con una spatola d'argento o di ferro il contenuto della capsula, che principia a schiumeggiare. Ora si svolge

Digitized by Google

idrogeno dalla massa nera in fusione, segno che l'ossidazione è incominciata. La durata di questo secondo periodo, dipende dal modo di riscaldare e dalla quantità del metilchetolo impiegato, si prolunga la fusione fino che lo strato superiore si è sciolto nel resto della massa e che questa è divenuta omogenea. Lo sviluppo gassoso rende talvolta difficile riconoscere il vero momento per interrompere l' ossidazione ed un poco di pratica giova in questa operazione come già in tutte le prepazioni chimiche un po' delicate, molto più di una lunga descrizione. Quando si giudica conveniente di interrompere l'operazione, si vuota il contenuto della capsula sopra una lastra di ferro e si incomincia una nuova preparazione. La massa ottenuta è dura, fragile, omogenea, se l'operazione, è stata bene condotta, ed ha un color bruno grigiastro. Essa contiene assieme alla potassa eccessiva, ed a carbonato potassico, il sale dell'acido cercato. Quest'ultimo si ottiene e si purifica facilmente come segue: il prodotto della fusione, sciolto nell'acqua, viene saturato quasi completamente con acido solforico in modo peró che il liquido rimanga decisamente alcalino. Per raffreddamento si separa gran parte del solfato potassico, e filtrando, si libera la soluzione alcalina dell'acido α-indolcarbonico, anche da una materia amorfa e nera, che si forma nella fusione. Se questa venne interrotta troppo presto il residuo solido contiene anche quantità più o meno rilevanti di metilchetolo. Il liquido alcalino convenientemente concentrato o all'occorrenza filtrato, viene infine acidificato con acido solforico. Si ottiene un abbondante precipitato bruno o grigio-verdastro, che si filtra e si lava, dal filtrato si può ricavare per concentrazione ed in fine per estrazione con etere un'altra quantità, non molto rilevante, dello stesso prodotto. L'acido α-indolcarbonico greggio così ottenuto, viene purificato mediante una serie di cristallizzazioni dall'acqua bollente, scolorando in principio la soluzione con carbone animale. L' acido si separa in principio in forma d'una polvere cristallina o di croste cristalline più o meno colorate, infine in aghetti bianchi. Volendo avere un acido molto puro, con sollecitudine, conviene usare come solvente il benzolo. Si fa a caldo una soluzione molto diluita dell'acido nel benzolo, in cui rimane indisciolta una materia nera, si agita a lungo, il liquido filtrato, con nero animale, si filtra e si precipita il filtrato convenientemente concentrato con etere petrolico. L'acido si separa subito in forma di aghettini quasi bianchi, che fondono a 200-203° e rammolliscono già a 196°. Facendo cristallizzare questo prodotto ancora alcune volte alternatinamente dal benzolo bollente e dall'acqua bollente, lo si ottiene quasi perfetta-

Digitized by Google

mente bianco e fonde allora a 203-204°, senza rammollirsi sotto ai 200°, in un liquido giallo. Nella sua fusione si nota appena un lieve svolgimento di gaz.

L'analisi dettero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2573 di materia seccata nel vuoto, dettero gr. 0,6365 di CO_2 e gr. 0,1048 di H_2O.

II. gr. 0,2676 di materia seccata a 100°, produssero nella combustione gr. 0,6586 di CO_2 e gr. 0,1125 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_7NO_2$
	I.	II.	
C	67,46 (1)	67,12	67,08
H	4,52	4,67	4,35

L'acido α-indolcarbonico, così ottenuto, è identico a quello descritto per la prima volta da E. Fischer (2). È poco solubile nell'acqua fredda e notevolmente in quella bollente; per raffreddamento si separa in aghi bianchi più o meno lunghi, è solubile nell'etere, nell'alcool, nel benzolo bollente, da cui si separa in squamette madreperlacee, ed è insolubile nell'etere petrolico.

Il sale argentico [$C_9H_6AgNO_2$] è stato già ottenuto da E. Fischer, noi lo abbiamo preparato per trasformarlo nell'etere metilico. È un precipitato bianco fioccoso, che si ottiene trattando la soluzione del sale ammonico con nitrato argentico.

L'analisi dette i seguenti numeri.

Gr. 0,1792 di materia dettero gr. 0,0718 d'argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
Ag	40,07	40,29

L'etere metilico [$C_9H_6(CH_3)NO_2$] si ottiene scaldando il sale argentico secco con joduro di metile in eccesso a 100° per alcuni minuti. Si estrae la massa con etere e si cristallizza il composto ricavato dalla soluzione eterea, prima dall'alcool diluito e poi dal benzolo bollente. Si ottengono aghetti bianchi che fondono a 151-152°.

La stessa sostanza si forma pure trattando con acido cloridrico

(1) Il composto, che era stato cristallizzato dal benzolo, conteneva tracce di questo che non aveva perduto completamente nel vuoto.

(2) L. Ann. 236, 141.

Digitized by Google

gassoso la soluzione dell'acido nell'alcool metilico. Si satura a 0° una soluzione di acido α-indolcarbonico in 10 volte il suo peso di alcool metilico e si abbandona il liquido a se stesso per alcune ore a temperatura ordinaria. La soluzione rossa viene indi versata nell'acqua ed il liquido saturato con carbonato sodico. Si separa una materia rossastra, che si filtra, si lava, e si secca nel vuoto. L'etere ottenuto viene poi purificato come sopra. Questo secondo metodo è naturalmente più comodo, ma dà un prodotto un po' meno abbondante e più impuro.

L' analisi dette i seguenti risultati:

I. gr. 0,2350 di sostanza produssero gr. 0,5922 di CO_2 e gr. 0,1141 di H_2O.

II. gr. 0,1881 di sostanza produssero gr. 0,4744 di CO_2 e gr. 0,0891 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_9NO_2$
C	68,73	68,74	68,57
H	5,39	5,25	5,14

L'acido α-indolcarbonico dà in soluzione acquosa, con cloruro ferrico, una colorazione rosso-bruna e poi un precipitato brunastro, con acetato piombico un precipitato bianco non molto abbondante. La soluzione acquosa del sale ammonico dà con acetato di rame un precipitato verde mela.

Con isatina ed acido solforico concentrato si ottiene con l'acido α-indolcarbonico una colorazione rossa-violetta.

L'acido α-indolcarbonico è molto stabile; bollendo la sua soluzione acquosa si avverte appena la presenza di indolo libero con la reazione del fuscello di abete. Fonde quasi senza decomposizione e come notò E. Fischer può distillarsi, se si riscalda rapidamente, quasi senza alterazione. In soluzione alcoolica concentrata, si ottiene con acido picrico un picrato cristallizzato in aghetti gialli, che parimenti fu notato già da E. Fischer.

L'acido α-indolcarbonico corrisponde perfettamente all' acido α-carbopirrolico e dà come questo per azione dell'andride acetica una imminanidride dell'acido α-indolcarbonico, che corrisponde in tutto alla pirocolla.

Digitized by Google

Imminanidride dell'acido α-indolcarbonico.

Per preparare l'imminanidride dell' acido α-indolcarbonico, si bollono 3 gr. d'acido con 15 gr. d'anidride acetica in un apparecchio a ricadere per 10 o 15 minuti. Durante l'ebollizione non si svolge anidride carbonica; il liquido giallo che risulta, viene distillato a pressione ridotta a b.m. Resta indietro un residuo oleoso bruno, che si riscalda a bagno ad olio sempre a pressione ridotta; in principio passano ancora alcune goccie di anidride acetica e quando la temperatura del bagno è salita fino a circa 190°, il liquido entra in ebollizione, spesso molto viva, e mentre si sviluppano vapori di acido acetico, si converte in una massa solida, cristallina, nerastra. Si bolle il prodotto ottenuto con acido acetico glaciale, in cui l'anidride indolcarbonica è quasi insolubile, si filtra, dopo il raffreddamento, e si lava il residuo con acido acetico glaciale. Il prodotto greggio, così ottenuto, viene bollito ancora una volta con acido acetico per liberarlo da una materia nerastra, che passa nel filtrato. Le soluzioni acetiche contengono, oltre ad una materia amorfa, verdastra, che precipita per trattamento con acqua e che non venne ulteriormente studiata, acido α-indolcarbonico rimasto inalterato, che si riottiene svaporando le soluzioni acetiche a b.m., dopo averle liberate dalla materia amorfa insolubile nell' acqua. Da 12 gr. di acido si ottennero 3,7 gr. di anidride greggia e si riottennero 4 gr. di acido rimasto inalterato. La materia amorfa dà per distillazione nuove quantità di anidride.

L'anidride indolcarbonica è quasi insolubile nei solventi ordinari e venne perciò purificata ulteriormente facendola sublimare alcune volte fra due vetri d' orologio. Si ottengono in tal modo bellissimi aghi gialli di splendore serico, che si bollono infine con acido acetico glaciale, si lavano con acqua e si seccano a 100°.

L'imminanidride dell'acido α-indolcarbonico fonde, sublimando parzialmente, intorno ai 312-315° in un liquido nerastro.

L'analisi dette numeri che conducono alla formula:

« C_9H_5NO »

gr. 0,2454 di sostanza produssero gr. 0,6804 di CO_2 e gr. 0,0815 di H_2O.

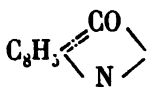
In 100 parti:

	trovato	calcolato per C_9H_5NO
C	75,62	75,52
H	3,96	3,49

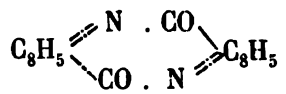
Digitized by Google

L'imminanidride indolcarbonica si forma come si vede in modo perfettamente analogo alla pirocolla e la sua formazione sarà forse preceduta, come quella di quest'ultima, dal formarsi di un derivato acetilico instabile dell'acido α-indolcarbonico. Noi non possiamo per ora decidere se essa abbia la formula semplice C_5H_9NO oppure analogamente all'imminanidride carbo-pirrolica la doppia formula, abbenchè ciò apparisca molto probabile in vista del punto di fusione molto elevato e della insolubità del composto.

L'imminanidride indolcarbonica sarà perciò da esprimersi con una delle due formule seguenti :



oppure



Il suo carattere anidridico si svela nel suo comportamento con le basi : essa resiste molto più della pirocolla all'azione della potassa acquosa, perchè non viene quasi per nulla intaccata anche bollendola a lungo con una liscivia di potassa alcoolica concentrata , la scioglie invece prontamente a caldo e dalla soluzione diluita con acqua si ottiene l'acido α-indolcarbonico, acidificando con acido solforico diluito.

Riscaldando l'acido α-indolcarbonico in un tubo chiuso con un eccesso di anidride acetica a 220°, si elimina anidride carbonica , e si ottiene un composto di reazione neutra , che cristallizza in aghi dall'acqua bollente, il quale potrebbe essere identico all'acetilindolo di Baeyer. Le ulteriori ricerche in proposito saranno continuate da uno di noi, ed avranno lo scopo di studiare l' acido α-indolcarbonico da tutti i lati da cui è stato studiato l'acido α-carbopirrolico.

2°. Acido β-indolcarbonico.

La preparazione dell'acido β-indolcarbonico dallo scatolo venne eseguita seguendo il metodo già indicato per ottenere l'acido α-indolcarbonico dal metilchetolo. L'operazione è però molto disaggradevole , perchè per quanto si impedisca la volatilizzazione della fusione , coperto il crogiuolo d' argento con un vetro d' orologio pieno d'acqua, pure non si può evitare che ne sfugga una piccola quantità, ciò che riesce di gran tedio in causa delle ben note proprietà dello scatolo, anche lavorando sotto una cappa d'aspirazione. Si fondono 3 o 5 gr. di scatolo per volta con un peso dieci volte

Digitized by Google

maggiore di potassa caustica. Lo scatolo si combina con la potassa fusa più presto del metilchetolo, formando un liquido denso e nero, che con vivo sviluppo d'idrogeno, va man mano sciogliendosi nella potassa fondente. Il punto di interrompere la fusione è più difficile a riconoscersi in questa operazione, che in quella già descritta, e non vi si riesce che dopo alcune prove. Non conviene aspettare che la massa fusa sia divenuta del tutto omogenea, perchè così operando si evita bensì di ottenere scatolo inalterato, ma l'ossidazione va troppo oltre ed una gran parte del prodotto viene distrutta. La massa solidificata, ottenuta nelle singole fusioni, ha un aspetto simile a quella che si ottiene col metilchetolo, ma non deve essere del tutto omogenea e deve contenere delle parti più colorate, che sono poi quelle che con l'acqua rigenerano lo scatolo.

Si scioglie tutto il prodotto nell' acqua e si filtra dalla parte insolubile, che contiene tutto lo scatolo ripristinato, che si può purificare per distillazione con vapore acqueo. (Da 20 gr. di scatolo impiegato se ne riottennero 5 gr). Il liquido alcalino viene acidificato con acido solforico diluito, e senza tener conto dell'acido che si separa, agitato molte volte di seguito con etere. Distillando l'estratto etereo resta indietro per lo più una materia oleosa di intenso odore indolico, che si solidifica lentamente. Si scioglie il residuo nel carbonato di soda, si filtra dalla parte insolubile, formata principalmente da materie nerastre ed amorfe, e si estrae nuovamente con etere, dopo avere acidificato il liquido con acido solforico. Il prodotto che così si ottiene, si solidifica subito ed ha un aspetto migliore. Per purificarlo si scioglie in molto etere acetico bollente, si agita per molto tempo la soluzione con nero animale e si precipita il filtrato, convenientemente concentrato, con etere petrolico. Il nuovo acido si separa subito in forma d'una polvere quasi bianca, cristallina, che si purifica completamente sciogliendola nella quantità necessaria di etere petrolico, e ripetendo alcune volte questa operazione. Si ottiene in questo modo una polvere bianca, cristallina, che sublima in aghetti se la si riscalda con precauzione e che fonde in un tubetto chiuso intorno ai 214° scomponendosi con sviluppo di gaz. Il punto di fusione non è però molto costante e sembra dipendere dal modo di riscaldamento.

L'analisi diede numeri che coincidono con la formula:

« $C_9H_7NO_2$ »

Digitized by Google

Gr. 0,2047 di materia produssero gr. 0,5019 di CO_2, e gr. 0,0884 di H_2O.

	trovato	calcolato
C	66,87	67,08
H	4,79	4,35

L'acido β-indolcarbonico è poco solubile nell'acqua anche bollente, da cui si separa per raffreddamento in squamette o pagliette senza colore; si scioglie poco nel benzolo bollente, più facilmente nell' etere acetico , notevolmente nell'etere e nell'alcool, nell' etere petrolico è quasi insolubile.

Il sale argentico [$C_9H_6AgNO_2$] si ottiene in forma d'un precipitato bianco , trattando la soluzione neutra dell'acido nell'ammoniaca diluita con nitrato argentico. Il sale seccato nel vuoto sull'acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri.

Gr. 0,3066 di materia lasciarono un residuo di gr. 0,1244 d'argento.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_6AgNO_2$
Ag	40,57	40,30

L'acido β-indolcarbonico è notevolmente meno stabile del suo isomero ; scaldato lentamente sublima senza fondere in aghetti senza colore , ma riscaldato bruscamente, fonde con sviluppo di gaz (anidride carbonica) in un liquido senza colore , che non si scioglie nell'ammoniaca, che dà un picrato cristallizzato in aghetti rossi e che non può essere perciò altro che *indolo*. Bollendo la soluzione acquosa dell'acido si avverte subito l'odore d'indolo, ed i vapori arrossano intensamente un fuscello bagnato con acido cloridrico. La soluzione ammoniacale non si scompone però più facilmente di quella acquosa.

L'acido β-indolcarbonico non dà in soluzione eterea un picrato poco solubile, con isatina ed acido solforico dà una colorazione violetto-brunastra.

La sua soluzione acquosa satura a freddo dà :

Con *cloruro ferrico*, una colorazione rosso-bruna;

Con *acetato piombico* non dà un precipitato.

La sua soluzione ammoniacale acquosa :

Dà con *acetato di rame* un precipitato verde-chiaro , solubile nell'eccesso del relativo;

Digitized by Google

Con *cloruro ferrico* un precipitato rosso-bruno;

Con *acetato piombico* un precipitato bianco solubile nell'eccesso.

Le soluzioni di etere acetico e petrolico rimaste indietro nella prima purificazione dell'acido ora descritto, contengono, oltre a questo, anche l'acido α-indolcarbonico, che si forma nella reazione assieme all'acido β-indolcarbonico. Svaporando questi liquidi, si ottiene un residuo di intenso odore indolico, che venne sciolto in carbonato sodico e la soluzione estratta con etere. Questo elimina una materia oleosa di odore fecale, che arrossa vivamente un fuscello bagnato d'acido cloridrico, e dà un picrato cristallizzato in aghi rossi. Sarà stato certamente *indolo* sebbene la quantità troppo piccola non abbia permesso di identificarlo mediante il punto di fusione. La soluzione alcalina, acidificata con acido solforico ed agitata con etere, cede a questo una materia solida, che venne sciolta nell'etere acetico e trattata come sopra, con nero animale ed etere petrolico; si ottenne un lieve precipitato rossastro, ma la maggior parte del prodotto rimase disciolta e scacciando il solvente si ottenne un residuo cristallino, che non poteva essere acido β-indolcarbonico, perchè precipitava in soluzione acquosa coll'acetato piombico. La sostanza così ottenuta venne sciolta nell'acqua bollente, in cui non si scioglie completamente; resta indietro un residuo oleoso volatile col vapor acqueo, ma in quantità sì piccola da non poter essere studiato ulteriormente. La soluzione acquosa, bollita con nero animale, dà per raffreddamento una sostanza, che venne purificata facendola cristallizzare più volte dall'acqua e che fu tosto riconosciuta per acido α-indolcarbonico, al suo punto di fusione ed alle altre sue proprietà.

Si può dire perciò, che nella ossidazione dello scatolo con la potassa fondente si forma oltre all'acido β-indolcarbonico anche l'indolo e specialmente l'acido α-indolcarbonico. La formazione di quest'ultimo è dovuta certamente alla poca stabilità dell'acido β-indolcarbonico.

Crediamo utile di comparare, in fine di questa nota, le principali proprietà dei due acidi indolcarbonici per farne risaltare le differenze di comportamento.

Digitized by Google

	Acido α-indolcarbonico	Acido β-indolcarbonico
Punto di fusione	Fonde a 203-204° in un liquido giallo, con lieve sviluppo di CO_2.	Si compone intorno a 214° in CO_2 e indolo.
Con acido picrico	Dà in soluzione alcoolica o eterea concentrate un picrato cristallizzato in aghi gialli.	Non dà nelle stesso condizioni un pierato.
Con acetato piombico	Dà in soluzione acquosa un precipitato bianco.	La soluzione acquosa satura a freddo non precipita.
Con acetato ramico	La soluzione acquosa del sale ammonico dà un precipitato verde mela.	La soluzione acquosa del sale ammonico dà un precipitato verde chiaro, solubile nell'eccesso del reattivo.
	L'acido si separa dalla sua soluzione nell'acqua bollente, in cui è notevolmente solubile, in aghi più o meno lunghi.	L'acido precipita dalla sua soluzione nell'acqua bollente, in cui è poco solubile, in pagliette madreperlacee.

Riassumendo i risultati contenuti in queste due note si deve conchiudere, che l'analogia di comportamento fra il pirrolo e l'indolo è, per quanto risguarda le reazioni descritte, assai manifesta. Alle osservazioni in proposito già esposte più avanti aggiungeremo per ultimo ancora la seguente: che tanto nell'indolo, che nei due c-metilindoli gli acidi carbossilici, che contengono il carbossile nella posizione α, sono più stabili di quelli che lo contengono nella posizione β; questo fatto risulta tanto dalla comparazione degli acidi α-metil-β-indolcarbonico e β-metil-α-indolcarbooico, quanto da quella dei due acidi α- e β-indolcarbonici, e concorda in genere coi caratteri degli altri derivati tetrolici di analoga costituzione.

Padova. Istituto Chimico, 3 giugno 1888.

Digitized by Google

Una nuova reazione dell'acido solfocianico,

di G. COLASANTI

L'anno 1814 Treviranus, (1) per il primo, osservò che la saliva umana mescolata con il cloruro ferrico si colorava in rosso, colorazione che Tiedemann Gmelin (2) riconobbero doversi ascrivere all'acido solfocianico, acido che, secondo le ultime ricerche del Salkowski (3), vi si trova allo stato di solfocianato potassico.

Secondo alcuni osservatori, l'acido solfocianico non preesisterebbe nella saliva, ma sarebbe il prodotto di speciali cambiamenti che si osserverebbero nel secreto stesso. Così Berzelius (4) lo considera un derivato del trattamento della saliva con l'alcool, Schiff (5) un prodotto della decomposizione spontanea del secreto stesso e Cl. Bernard (6) un prodotto d'influenze accidentali sulla saliva mista, specie la carie dei denti.

Ma poi, per le ricerche dell'Ure (7), van Setten (8), Wright (9), Oehl (10), Sertoli (11) ed altri, venne invece annoverato fra i componenti normali e costanti della saliva stessa, ed oggi ascritto fra i probabili prodotti della metamorfosi regressiva dei corpi albumi-

(1) Treviranus, Biologie Bd. IV, p. 332, 1814.

(2) Tiedemann et Gmelin. Die Verdaung nach Versuchen Ad. I. p. 9. Heidelberg-Leipzig. 1831.

(3) Salkowski. *Untersuchungen über die Ausscheidung der Alkalisalze.* Virchow's. Arch. Bd. LIII, p. 209.

(4) Berzelius. Iahresbericht für Chemie, p. 301, 1828.

(5) Schiff. Leçous sur la Physiologie de la Digestion. p. 147. tom. I. Florence, 1867.

(6) Bernard. Leçons de Physiologie experimentale, p. 140, tom. II. Paris, 4856.

(7) Ure. Quarterly Journal, XIII, 1830.

(8) Van Setten. *De saliva.* Dissert. Inaug. Groning, 1837.

(9) Wright, *On the physiology and pathology of the saliva.* London, 1842.

(10) Oehl. *La saliva umana studiata colla siringazione dei condotti ghiandolari.* Pavia, 1864.

(11) Sertoli. *Ricerche sul solfocianuro potassico della saliva.* Il Morgagni, fasc. 7°, tom. V.

Digitized by Google

nosi. E come tale fu dal Leared (1) rinvenuto nel sangue, dal Gscheidlen (2) nell'orina e dal Musso (3) nel latte di vacca.

A dimostrare nel ricordato liquido la presenza dell'acido solfocianico oltre la reazione del Treviranus (4), del Sertoli (5), del Böttger (6) e del Solera (7) possiamo con vantaggio servirci anche d'un'altra che mi è occorso recentemente di notare.

Se in una soluzione, anche molto allungata d' acido solfocianico o di solfocianato di soda o potassa si versa qualche gocciola di solfato di rame disciolto in acqua, essa acquista subito una bellissima colorazione persistente verde smeraldo, più o meno intensa a secondo della maggiore o minore quantità d'acido che la soluzione contiene. La reazione è sensibile e con essa si potrebbe ripetere una scala cromatica, come ha immaginato Oehl (8) con il percloruro ferrico, onde colorimetricamente dosare la quantità che di esso si rinviene nei secreti animali (9).

A mezzo di questo reattivo ho fatto delle ricerche ed ho trovato che basta una soluzione acquosa di solfocianato potassico o sodico nella proporzione di 1 : 4000 per ottenere una colorazione verde del liquido con la sola aggiunta di una o due gocciole di solfato di rame in soluzione allungata.

Ma la reazione più notevole, la colorazione più bella dell'acido solfocianico con il solfato di rame è data dall'urina umana.

(1) Leared. *On the presence of sulphocyanides in the blood and urine* Proceedings of the Royal Society of London. Tom. XVI, p. 18, 1870.

(2) Gscheidlen. *Ueber das costante Vorkommen eines Schwefelcyanverbidung im Harn der Säugethiere.* Pflueger's Archiv. Bd. XIV. pagina 401, 1877.

Ueber den Nachweis des Rhodans in thierischen Sekreten und das Vorkommen desselben im Harn. Zweiundfünfzigster Jahresbr. der schles. Ges. für vaterl. Cultur für 1874, p. 207, 1875.

Tageblatt der 47°. Versammlung der Naturf. und Aerzte in Breslau, p. 98, 9874.

(3) Musso. *Sugli stati del solfo nel latte, e sulla normale esistenza nel latte vaccino di solfati e solfocianati.* Rendiconti del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere. Serie 2°, vol. X, p. 396, 1877.

(4) Treviranus. Op. cit.

(5) Sertoli. Op. cit.

(6) Böttger. *Nachweis einer Rhodanoerbindung im Speichel.* Arch. der Pharm. Bd. CXCVIII. p. 59 — Zeitschr. f. analytische Chem. Bd. XI, pag. 350.

(7) Solera. *D'una particolare reazione della saliva.* Rendiconti del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere. Serie 2ª, vol. X, p. 371, 2877.

(8) Oehl. Op. cit.

(9) Il solfato di rame è meno sensibile del percloruro di ferro.

Digitized by Google

Infatti alla maniera indicata dal Gscheidlen (1), ho preparato dell'orina umana e sull'estratto acquoso, avente reazione neutra, ho versato poche gocciole della soluzione del sale di rame, in seguito di che il liquido acquista una bellissima colorazione verde smeraldo, la quale per la sua intensità colorimetricamente indicherebbe che nell'urina umana l'acido solfocianico vi sarebbe contenuto in dosi alquanto maggiori di quelle indicato dal Gscheidlen (2).

Circa poi l'impiego del sale di rame per svelare la presenza dell'acido solfocianico nella saliva, la reazione non può essere direttamente tentata sopra detto secreto, inquantochè esso abbisogna di una preventiva preparazione. Se il solfato di rame si versa direttamente sulla saliva mista si avvera un intorbidamento ed un precipitato fioccoso, i quali celano il leggiero inverdimento del liquido. Perciò, ad ottenere la reazione, necessita raccogliere della saliva, precipitarne il muco con l'alcool, evaporarla a bagno maria e quindi ridisciogliere il residuo con acqua. Ora, aggiungendo all'estratto acquoso qualche gocciola di solfato di rame, si ha la colorazione verde, ma non sì brillante come quella che si ottiene con l'urina.

Di più onde ottenere con la saliva un sicuro successo è quasi indispensabile acidificarne leggermente l'estratto acquoso con una traccia di acido acetico, cosa punto necessaria, allorchè si esperimenta con l'urina umana.

In tutti i citati casi poi, la reazione con il solfato di rame non impedisce che sul liquido invertito si ripeta la reazione rosso-sanguigno del percloruro di ferro, solo che di quest'ultimo ne occorrono alcune gocciole in più di quelle necessarie, allorchè la reazione si prova direttamente in liquidi che contengono solfocianati.

Non avendo a mia disposizione come il Musso, grandi quantità di latte, non ho potuto tentare con il sale di rame la reazione dell'acido solfocianico contenuto in detto secreto.

(1) Gscheidlen. Pfluger's Archiv. l. c., p. 402.
(2) Idem. l. c. p. 409.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SOCIETÀ DI NEWPORT

per la fabbricazione

DELL'ALUMINIO ED ACCIAJO FUSO

Newport, Kentucky, U. S. A.

FABBRICANTI DI

ACCIAJO FUSO ALUMINO A FUOCO APERTO

Lamiere per caldaie, fasciame di bastimenti e per serbatoj; masse tonde, piane e cilindriche, acciajo a T e verghe per tram, acciajo a I per travi, canali, angoli ed a T; fusioni per vagoni, locomotive, macchine e per cannoni fino a 12 tonnellate.

Specialisti ed appaltatori per la erezione di fonderie di Aluminio e raffinerie, producendo Aluminio puro colla nostra nuova sostituzione, processo continuo senza sodio. Un impianto della capacità da 5 a 25 tonnellate al giorno, con fornace di acciajo con rivestimento ad acqua, Condensatore, Convertitori etc., tutto completo e provato prima di lasciare il nostro Stabilimento. Impianto da 5 tonnellate, caricato sui vapori, Cincinnati, Ohio, $5,750,00. 10 per cento. Fusioni in Acciajo Aluminio, masse tonde, piane o cilindriche, $25.00 per 100 libbre. Ordinazioni per fusioni in Aluminio di qualunque grandezza fino al peso di 2 tonnellate riceveranno pronta attenzione.

Stabilimento per provare, fondere e raffinare in opera a Newport, Ky, fino dal 1875. Cinque impianti di 5 a 25 tonnellate di capacità, in opera e di buona riuscita.

Uffici succursali

Bank of Commerce Bldg, St. Louis, Mo.
Howe Insurance Bldg. Chicago, Ill.
Chamber of Commerce Bldg., Pittsburg Pa.
Mason Bldg. Boston, Mass.
Tribune Bldg., New York.
Bank of Commerce Bldg., San Francisco, Cal.

MANUEL-AGENDA

des fabricants de Sucre et des Distillateurs

DI

CH. GALLOIS E F. DUPONT.

Parigi, Via Maubeuge N. 81 e Via de Dunkerque N. 24

Digitized by Google

Anno XVIII, 1888. Fascicolo VIII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

G. Ciamician e P. Silber — *III nota — Ricerche nell'apiolo* 402

C. Zatti — *Sull'azione dell'anidride acetica sull' acido α-indolcarbonico* 406

P. N. Arata e F. Canzoneri — *Sulla corteccia di china morada* 409

G. Bertoni — *Dell'etere nitrosoetildimetilcarbinolico e sue proprietà terapeutiche* . . 421

Pag.

G. Bertoni — *A proposito di tre nuovi eteri nitrosi* . . 431

C. Campani e S. Grimaldi — *Contribuzione alle conoscenze chimiche nei semi del lupino bianco* 436

G. Magnanini — *Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo assimmetrico* 443

G. De Verda — *Studi sui pirroli terziari* 451

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. E. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 23 dicembre 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
FEB 15 1889
LIBRARY

Ricerche sull'apiolo;

nota III. di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

Nelle due note precedenti (1) abbiamo dimostrato che l'apiolo e l'isapiolo dànno per ossidazione in soluzione acida o per ossidazione in soluzione alcalina l'aldeide e l'acido apiolico. Questo a sua volta perde abbastanza facilmente una molecola di anidride carbonica e si trasforma in apione.

La relazione esistente fra queste sostanze è espressa dalle formule seguenti:

$$C_{12}H_{14}O_6 \qquad C_{10}H_{10}O_6 \qquad C_{10}H_{10}O_5 \qquad C_9H_{10}O_4$$

ossia

$$\begin{array}{cccc} C_9H_9O_4 & C_9H_9O_4 & C_9H_9O_4 & C_9H_{10}O_4 \\ | & | & | & \\ C_3H_5 & COOH & CHO & \\ \text{apiolo ed isapiolo} & \text{acido apiolico} & \text{aldeide apiolica} & \text{apione.} \end{array}$$

In tutti questi corpi è dunque contenuto il nucleo fondamentale dell'apione, e nella nostra precedente comunicazione (2) abbiamo espresso la supposizione, che l'apione potrebbe essere un etere di un fenolo poliatomico. Gli studî ulteriori da noi eseguiti allo scopo di sottoporre questa ipotesi alla prova dell'esperienza, tendono, come si vedrà da quello che segue, a confermarla.

Aldeide apiolica

L'aldeide apiolica può ottenersi dall'apiolo o dall'isapiolo per ossidazione con bicromato potassico ed acido solforico. Noi abbiamo accennato inoltre, che questo composto si forma pure per ossidazione dell'apiolo con acido cromico in soluzione acetica. Anche

(1) *Gazz. Chim. Ital.* vol. XVIII, p. 57, 131 e 141.
(2) Ibid. p. 141.

Digitized by Google

l'isapiolo dà l'aldeide apiolica in questo modo ed anzi la preparazione dell'aldeide apiolica riesce così più vantaggiosa, perchè non resta dell'isapiolo inalterato.

Ad una soluzione di 4 gr. di isapiolo in 40 c.c. d'acido acetico glaciale, si aggiungono per mezzo di un imbuto a robinetto (la operazione viene fatta in un apparecchio a ricadere), 6 gr. d'acido cromico sciolti in 100 c.c. d'acido acetico della densità 1.06. L'ossidazione incomincia prontamente con forte sviluppo di aldeide acetica e si compie dopo una ebollizione prolungata per due ore. Il liquido ottenuto viene diluito con circa un litro d'acqua, neutralizzato con carbonato sodico e filtrato attraverso un filtro bagnato, per toglierví delle materie resinose. Per raffreddamento della soluzione si separano lunghi aghi, che si purificano facendoli cristallizzare due o tre volte dall'alcool. Il rendimento ascende al 35-40 % dell'apiolo impiegato.

Le proprietà dell'aldeide apiolica sono state di già descritte dettagliatamente nelle precedenti note, non ci resta ad aggiungere a quanto abbiamo già esposto, che la descrizione dell'

acetil-apiolaldossima [$C_9H_9O_4 . CH : NO(COCH_3)$].

Come accennammo ultimamente, si forma il composto acetilico scaldando l'apiolaldossima con anidride acetica. 2 gr. di ossima dell'aldeide apiolica vennero riscaldati per circa un'ora con 10 c.c. d'anidride acetica a b.m. Per raffreddamento si separano dal liquido grossi cristalli in forma di tavole esagonali. Per ottenere il nuovo composto si diluisce il prodotto della reazione con acqua, si satura con carbonato sodico e si estrae con etere. Il residuo dell'estratto etereo, una massa bianca e cristallina, si purifica, facendolo cristallizzare alcune volte da poco alcool. L'acetil-apiolaldossima fonde a 128-129° e dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3166 di materia produssero gr. 0,6272 di CO_2 e gr. 0,1490 di H_2O.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_4(NOC_2H_3O)$
C 54,03	53,93
H 5,23	4,87

Essa è solubile nell'etere, nell'alcool bollente, da cui si separa per raffreddamento in prismi di splendore vitreo, è poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile nella fredda. L'acetil-apiol-

Digitized by Google

aldossima è alterabile alla luce; con acido solforico concentrato dà, come l'aldeide apiolica e l'apiolaldossima, una soluzione gialla, che prende un colore verde oliva col riscaldamento.

Azione del bromo sull'acido apiolico

Riscaldando l'acido apiolico in soluzione acetica con bromo, si elimina anidride carbonica e si ottiene il

bibromoapione [$C_9H_8Br_2O_4$]

Per preparare questo composto si riscaldano debolmente per cinque minuti 2 gr. d'acido apiolico, sciolti in 20 c.c. d'acido acetico glaciale, con un eccesso di bromo. Si svolgono fumi di acido bromidrico e dopo scacciato l'eccesso di bromo, si ottiene un liquido colorato debolmente in giallo, che viene versato nell'acqua. Agitando energicamente con una bacchetta di vetro, il liquido che è in principio lattiginoso, depone un precipitato fioccoso, che venne filtrato, lavato e fatto cristallizzare dall'alcool, aggiungendo nero animale. In questo modo si ottengono prismi striati o aghi bianchi che fondono costantemente a 99-100°.

Le analisi dettero i seguenti numeri:

I. gr. 0,3646 di sostanza dettero gr. 0,4288 di CO_2 e gr. 0,0970 di H_2O.

II. gr. 0,3746 di sostanza dettero gr. 0,4414 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

III. gr. 0,2800 di sostanza dettero gr. 0,3076 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_9H_8Br_2O_4$
	I.	II.	III.	
C	32,08	32,14	—	31,77
H	2,95	2,70	—	2,35
Br	—	—	47,75	47,06

Il bibromoapione è facilmente solubile nell'etere, etere acetico, nell'alcool caldo e nell'acido acetico glaciale, è assai poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile nell'acqua fredda. Trattando il bibromoapione in un vetro d'orologio con acido solforico concentrato, esso si scioglie dopo qualche tempo nell'acido dando una soluzione senza colore; riscaldando lievemente questa prende una

Digitized by Google

bellissima colorazione azzurra intensa, che diviene tosto intensamente violata; coll'ulteriore riscaldamento passa ad un colore bruno sporco.

Lo stesso composto, ora descritto, si ottiene pure dall'aldeide apiolica bromurandola in soluzione acetica od in soluzione di solfuro di carbonio. In questo ultimo caso il bromo agisce molto lentamente. Il composto ottenuto in soluzione acetica, fonde a 99-100°, ha tutte le proprietà di quello derivante dall'acido apiolico e dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1772 di sostanza dettero gr. 0,1964 di AgBr.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_9H_8Br_2O_4$
Br 47,14	47,06

Scaldando il bromoapione con acido cloridrico in un tubo a 140°, si ottiene una materia in gran parte carbonizzata. Aprendo il tubo si svolge un gaz, che arde con fiamma dai bordi verdi. Estraendo con etere il prodotto della reazione, si ottiene una soluzione eterea colorata intensamente in rosso, che lascia indietro per svaporamento una pellicola d'un rosso cupo e dai riflessi metallici, insolubile nell'acqua e nell'alcool. Se si neutralizza il prodotto con carbonato sodico prima di estrarlo con etere questo estrae una materia d'un violetto intenso. In nessun modo ci fu però possibile ottenere prodotti cristallizzati.

Acido apiolico

Tutti i nostri sforzi per ottenere dall'apione o dall'acido apiolico il fenolo tetratomico, di cui probabilmente queste due sostanze sono i derivati, non ci dettero fin'ora il risultato desiderato. Senza dubbio la ragione del poco buon successo dei nostri tentativi, risiede nella poca stabilità del fenolo, che non disperiamo di poter isolare in avvenire. L'acido apiolico p. es., scaldato con acido jodidrico a 100° in tubo chiuso od anche in vaso aperto, viene totalmente trasformato in materia carboniosa, mentre si svolge joduro metilico. Quest'ultimo fatto è certamente importante, perchè dimostra la presenza di *ossimetili* nell'acido apiolico e perciò anche nell'apione. Noi abbiamo tentato di determinare il numero degli ossimetili contenuti nell'acido apiolico, perchè anche non conoscendo attualmente il fenolo di cui l'apione dovrebbe essere

Digitized by Google

l'etere, si può dedurre con una certa probabilità la costituzione di questa ultima sostanza conoscendo il numero di ossimetili che contiene.

A tale scopo ci siamo serviti dell'elegante ed esatto metodo proposto da S. Zeisel (1). Una quantità pesata d'acido apiolico venne scaldata con acido jodidrico nell'apparecchio descritto da questo autore, e la deteminazione, eseguita secondo le sue prescrizioni, dette il seguente risultato:

gr. 0,2616 d'acido apiolico dettero gr. 0,5430 di AgJ; da questi dati si trova che l'acido apiolico contiene.

27,42 % *di ossimetile* (OCH_3),

il che corrisponde a *due ossimetili* nella molecola $C_{10}H_{10}O_6$, perchè la formola

$$C_8H_4O_4(OCH_3)_2$$

richiede:

27,43 % di (OCH_3).

Se l'acido apiolico contiene due volte il gruppo ossimetile, lo deve contenere pure l'apione, per cui le formole di queste due sostanze sono certamente le seguenti

$$C_7H_3O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{cases} \quad \text{e} \quad C_7H_4O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

acido apiolico — apione

Se si tiene ora conto di quanto è stato detto nella nostra nota precedente, che cioè l'apione deve essere un composto aromatico, che probabilmente non contiene catene laterali carboniche unite direttamente a carbonio benzenico, e che inoltre ha reazioni e caratteri perfettamente neutri, la formola dell'apione

$$C_6H_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2\\ \begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,CH_3.\end{cases}$$

da noi enunciata in via ipotetica e con la massima riserva, acquista un certo grado di probabilità.

Padova. Istituto Chimico, 17 giugno 1888.

---

(1) Monatschefte für Chemie VI, 989.

Digitized by Google

Sull'azione dell'anidride acetica sull'acido α-indolcarbonico

nota di CARLO ZATTI.

Baeyer (1) ottenne per la prima volta l'acetilindolo, riscaldando l'indolo da lui scoperto, con anidride acetica alla temperatura di 180-200°. Però non essendo allora ancora nota la proprietà del pirrolo, scoperta più tardi da Ciamician e Dennstedt di dare con l'anidride acetica, composti chetonici, questo derivato acetilico dell'indolo si considerava analogo ai derivati acetilici delle basi secondarie. I recenti lovori del Fischer (2) e quelli eseguiti ultimamente in quest'Istituto dal Magnanini (3) facevano invece supporre che, come l'acetilmetilchetolo scoperto da Jackson e l'acetilscatolo preparato dal Magnanini, anche l' acetilindo di Baeyer, più che un vero derivato acetilico, dovesse essere un composto chetonico.

Questa natura probabilmente chetonica dell' acetilindolo non era ancora accertata, ed io ho tentato perciò d'ottenere un'acetilindolo, riscaldando con anidride acetica a temperatura elevata l'acido α-indolcarbonico, scoperto recentemente da Fischer (4). Il modo di comportarsi di questa sostanza con anidride acetica dipende dalla temperatura. Mentre, com'è noto (5), per l'ebollizione con questo reattivo si forma un prodotto, che per riscaldamento ulteriore si scinde in acido acetico, e nell'imminanidride, riscaldando l'acido α-indolcarbonico con anidride acetica a 220°, si elimina anidride carbonica, e si ottiene un composto che ha la composizione di un acetilindolo. La sostanza da me ottenuta si avvicina molto per le sue proprietà all'acetilindolo di Baeyer, fusibile a 182-183°, ma non coincide esattamente con questo composto nel suo punto di fusione.

(1) Berl. Ber. 12, 1314.
(2) L. Ann. **242**, 378.
(3) *Gazz. Chim. Ital.* vol. XVIII p. 94.
(4) L. Ann. **236**, 141.
(5) *Gazz. Chim. Ital.* vol. XVIII, p. 385.

Digitized by Google

L'acido α-indolcarbonico da me impiegato fu ottenuto dal metilchetolo per fusione con potassa, seguendo il processo indicato ultimamente da Ciamician e Zatti (1).

Facendo agire 10 parti di anidride acetica sopra una parte di acido α-indolcarbonico in tubi chiusi alla temperatura di 220° per 7 ore, si elimina anidride carbonica, ed il prodotto viene bollito ripetute volte con acqua fino ad asportarne tutta la parte solubile. Il liquido neutralizzato completamente con carbonato sodico, manda un forte odore d'indolo, e dà per raffreddamento cristalli aghiformi assai piccoli, separati i quali, il liquido viene esaurito con etere. Il residuo lasciato dall'etere, sciolto nell'acqua bollente, e trattato con nero animale, dà per raffredamento cristalli aghiformi, che uniti a quelli separati dalla soluzione alcalina, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua e dal benzolo bollenti, sono bianchissimi e fondono a 185 188° (a 187-190° temperatura corretta).

Le analisi conducono alla formula:

$$« C_8H_6N . COCH_3 ».$$

I. gr. 0.1668 di sostanza, cristallizzata dal benzolo e seccata a 100°, diedero gr. 0.4638. di CO_2 e gr 0,0922 di H_2O.

II. gr. 0,1214 di sostanza depurata per sublimazione, diedero gr. 0,3366 di CO_2 e gr. 0,0636 di H_2O.

trovato		calcolato per $C_{10}H_9NO$
I.	II.	
75,77	75,61	75,47
6,10	5,82	5,66

L'*acetilindolo* così ottenuto è una sostanza di reazione neutra, solubile nell'acqua e nel benzolo bollenti, quasi insolubile a freddo. Da questi solventi si separa in forma di aghetti senza colore. Sublima facilmente in squamette, che hanno lo stesso punto di fusione della sostanza ottenuta per cristallizzazione dal benzolo.

Baeyer ottenne, per azione dell' anidride acetica, sull'indolo a 180-200° due composti, dei quali uno fonde a 182-183° e l'altro a 146°. La prima di queste sostanze, che ha la composizione di un acetilindolo, è come la mia poco solubile nel benzolo, cristallizza dall'acqua in aghi incolori ed è del pari sublimabile senza

(1) Ibidem *Gazz. Chim. Ital.* vol. XVIII, p.386.

Digitized by Google

decomposizione. La differenza principale si riscontra nel punto di fusione, e ciò non mi permette per ora di decidere con certezza sull'identità e diversità dei due composti.

L'acetilindolo non si scioglie a freddo nella potassa, e nemmeno all'ebollizione si decompone. Bollito con acido cloridrico concentrato dà marcatissima la reazione dell'indolo.

Mescolando soluzioni benzoliche sature di acetilindolo ed acido picrico, si separa il picrato giallo ranciato, che è facilmente solubile nel benzolo bollente, quasi insolubile a freddo. Cristallizzato ripetute volte dal benzolo dà dei cristalli aghiformi che rammolliscono a 163°, e fendono completamente a 183°.

L'ammoniaca a freddo lo decompone.

Che l'acetilindolo da me ottenuto sia un composto chetonico lo dimostra il suo modo di comportarsi con l'idrossialamina, ottenendosi così l'ossima dell'acetilindolo.

Ossima dell'acetilindolo

$[C_8H_6N.C(NOH).CH_3]$

Questo prodotto si ottiene facendo bollire per 6 ore, in un apparecchio a ricadere, 3 parti di acetilindolo, 3 di cloridrato di idrossilommina, 6 di carbonato sodico secco e 70 parti di alcool. Il liquido, dopo raffreddamento, viene filtrato e distillata la maggior parte dell'alcool. Aggiungendo acqua al residuo, il liquido diviene lattiginoso, e si separa una sostanza bianca, cristallina, che dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, dà cristallini aghiformi bianchissimi, che fondono a 144-147°.

La determinazione della quantità di azoto, contenuta in questa sostanza ha dato il seguente risultato:

gr. 0,1234 di sostanza diedero alla temperatura di 22°,5 ed alla pressione di 757 mm. 17,9 c.c. di azoto.

In 100 parti:

trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O$.
N 16,28	16,09

L'acetilindolo dà pure un idrazone in forma d'una sostanza resinosa giallognola, quando viene riscaldato in soluzione acquosa con 2 parti di cloridrato di fenilidrazina e 5 di acetato sodico cristallizzato.

Digitized by Google

Da quanto ho esposto risulta dunque, che per azione dell'anidride acetica sull'acido α-indolcarbonico, si ottiene, con eliminazione di anidride carbonica, un'acetilindolo, che contiene l'acetile legato ad uno degli atomi di carbonio. Ulteriori ricerche decideranno quale sia la posizione dell'acetile nel composto ora descritto.

Istituto Chimico della R. Università di Padova. Settembre 1888.

Sulla corteccia di china morada:

(*Pogonopus febrifugus*. Benth-Hook)

Studio dei Dottori P. N. ARATA ed F. CANZONERI.

In alcune regioni della Bolivia e nelle provincie del nord della Repubblica Argentina, si conosce sotto il nome di *Cascarilla o Quina morada* una corteccia a cui si attribuiscono proprietà terapeutiche identiche a quelle della vera china, alla quale perciò viene sostituita nelle applicazioni terapeutiche.

La china morada, oggetto del nostro studio, e che fin da ora presentiamo come una falsa china, ha subìto la sorte di molte altre piante americane, classificate sotto lo stesso nome volgare comune, quantunque appartenenti a specie affatto diverse. Avendo infatti richiesto nuovo materiale per il nostro lavoro, il nome di *quina morada* trasmesso come dato per ricercarlo, ad altro non è valso che a farci inviare campioni di corteccie differenti che nulla hanno di comune colla nostra china morada.

Verso l'anno 1877 uno di noi si ebbe dal Prof. Emilio Rosetti un frammento di una corteccia ch' era stata portata in Buenos-Aires dall'Ing. Pelleschi (dal suo viaggio per il nord della Repubblica) a cui era stata data coll'incarico di farla studiare, per vedere, se si prestasse a delle applicazioni industriali. Il peso di detto campione di corteccia raggiungeva appena 20 grammi e le indicazioni che si davano sulla stessa si riferivano alla sua efficacia come medicamento e al suo probabile impiego come materia colorante.

Possedendo, pertanto, così esigua quantità di corteccia, l'abbiamo divisa in due porzioni: una da servirci per rintracciare il

Digitized by Google

suo nome scientifico ed anche il volgare, che pure allora s'ignorava, l'altra per fare alcuni saggi preliminari.

La corteccia si presenta in pezzi di 2 a 6 centimetri di lunghezza per 2 a 3 di larghezza, variando il suo spessore da 1 a 4 millimetri. Il suo aspetto è rugoso dal lato esterno e squamoso dalla parte interna. Il colore varia tra il bianco-giallastro e il rosato con la particolarità che le superficie esposte all'aria assumono una tinta rossastra che corrisponde al 5 rosso-violetto, rinforzato con $^3/_{10}$ di nero, dei circoli cromatici di Chevreul. Possedendo le altre parti quasi tutte le tinte intermedie.

La parte interna della corteccia recentemente messa a nudo è appena colorata in bianco sporco. Al tatto è blanda, quasi spugnosa; possiede una densità di poco minore di quella dell'acqua.

Ha sapore erbaceo con un senso amaro, che si fa percettibile dopo di averla masticato un poco. Non ha odore apprezzabile, brucia con grande facilità e una volta accesa seguita a bruciare lasciando una cenere bianca. Ridotta in polvere e bollita con acqua la soluzione presenta una fluorescenza azzurra accentuata. Bollita con alcool la fluorescenza che assume questo solvente è giallo-azzurrognola.

In eguali condizioni la soluzione di carbonato sodico si colora in rosso, colore che passa al giallo per l'aggiunta di un acido. La polvere della corteccia dopo aver subito l'azione di uno qualsiasi dei solventi menzionati, acquista, alla sua volta, una tinta rossa persistente. Seccata alla stufa la corteccia indurisce, diventa fragile e facilmente polverizzabile. La polvere ottenuta da recente è aranciata, ma per l'esposizione all'aria si colora in rosso come per l'azione dei liquidi bollenti.

Per isolare la sostanza fluorescente si fecero bollire 10 grammi di polvere di radice con acqua, il liquido filtrato fu trattato con acetato di piombo, separato il precipitato e il nuovo liquido sottoposto alla corrente di H_2S. Dalla soluzione, liberata dal solfuro di piombo, filtrando a caldo, si depositarono pel raffreddamento dei cristalli prismatici fusibili verso 200°, poco solubili in acqua fredda, più solubili in alcool ed etere. La soluzione acquosa di detta sostanza presentava una bella fluorescenza azzurra, che aumentava per l'addizione di un alcali e spariva per quella di un acido: si colorava in rosso coll'acqua di cloro, in giallo coll'acido

Digitized by Google

nitrico e riduceva. per lunga ebollizione. il liquore di Fehling. I cristalli mostravano azione sulla luce polarizzata.

Il rendimento si calcolò a circa l'1 %.

Le acque madri, da cui si erano separati i cristalli, diedero vaghi indizi della presenza di un alcaloide.

Il precipitato di cui sopra è parola, ottenuto coll' acetato di piombo. fu lavato, sospeso in acqua e decomposto con una prolungata corrente di H_2S. Il liquido filtrato venne evaporato a consistenza sciropposa, il residuo disciolto in alcool e questo distillato. Il nuovo residuo disciolto in acqua presentò le seguenti reazioni.

Col percloruro di ferro si colorò in verde; in rosso colla soda, potassa ed ammoniaca. Fornì precipitato coll' acetato di piombo, solfato di rame, nitrato mercuroso, nitrato d' argento, cloruro di calcio. calce e barite. Non precipitò la gelatina ma bensì l' albumina; una piccola quantità per distillazione secca fornì una sostanza coi caratteri della pirocatechina.

Da queste reazioni si dedusse che il residuo in esame dovea considerarsi come un tannino di quelli che colorano in verde i persali di ferro.

La quantità di detto tannino ascendeva circa al 2 % della corteccia impiegata.

Ottenuti questi dati la curiosità ci spingeva a studiare la sostanza cristallina fluorescente e a ricercare il nome volgare e scientifico della pianta che le avea dato origine.

Ci rivolsimo dapprima all' Ing. Pelleschi, ma questi non la conosceva. E allora ci restò chiusa ogni via d'investigazione, perchè la persona che l' avea dato al Pelleschi avea cessato di vivere.

Ricorremmo quindi al mezzo di ripartire pezzetti di corteccia tra le persone che potevano riconoscerla, per i loro studi speciali e la conoscenza del paese d'origine. Philippi di Chile, Hyeronimus di Cordoba, furono interrogati senza risultato. Il D. Parodi, di cui la conoscenza profonda della Flora del Paraguay e del Chaco è notoria, disse che a prima vista la corteccia gli parea quella che nel Paraguay porta il nome di *Catiguà*. Questa è una *Meliacea*, del genere *Trichilia* ch'era stata studiata d'Arnandon (*Technologiste* XIX, 418). Però consultando il lavoro di questo chimico ci siamo subito convinti che si trattava di due cortecce diverse.

In questo stato d'incertezza, e senza speranza di progredire

Digitized by Google

nella conoscenza della droga avevamo abbandonato il nostro lavoro, quando nel 1883 lo stesso Parodi ricevette da Bolivia un campione di una *Quina morada*, che analizzata da esso risultò essere la stessa che cinque anni indietro avea portato l'Ing. Pelleschi. Il D. Parodi vi constatò la presenza della sostanza fluorescente e quella dell' alcaloide, e col massimo disinteresse mise a nostra disposizione un chilogrammo e mezzo della corteccia tanto desiderata. La mancanza di fiori e di frutta facea però sempre difficile la classificazione e la determinazione del suo nome scientifico.

Il Parodi indicava come nomi probabili, per questa falsa china, i seguenti.

Pinckneya pubens di Michanso, *o Quina della Carolina; Hymenodictyon excelsum di Wallich*, *o Quina indica;* e *Pogonopus febrifugus*, insistendo principalmente sopra quest'ultimo nome.

Il Dr. N. Ernst di Caràcas a cui avevamo inviato per mezzo di un amico, il Dr. Berg, una mostra, inclinava a credere che la corteccia appartenesse a un *Macrocnemum* e probabilmente al *M. tinctorium.*

Il Dr. Sacc c'inviò da Bochabamba una corteccia di un Acer, che in quel paese porta il nome volgare di *Quina morada.*

La Pinckneya pubens, *Mich.* è una *cinconacea* studiata nel 1881 dal Dr. Farr (American Journal of. Pharm.), nella quale non è stato rinvenuto alcun alcaloide nè un tannino che inverdisce i sali di ferro. L'autore vi segnalò la presenza di un glucoside che chiamò *pinckneina*. Risultati che comparati coi nostri ci allontanavano dall'idea di una possibile identità tra le due corteccie.

L'Hymenodictyon excelsum è stato anche studiato da W. A. Naylor (Pharm. Journ. 1883. tomo 14, pag. 311) che ne ottenne un alcaloide giallo, facilmente solubile nell' etere, alcool, cloroformio, che fonde a 66° e si scioglie negli acidi senza dare sali cristallizzabili.

La sua formola sarebbe la $C_{24}H_{40}N_2$.

Esiste inoltre nella pianta una sostanza fluorescente e un altra amara, in lamine microscopiche solubili in alcool e insolubili in etere e cloroformio, la cui formola corrisponde a $C_{25}H_{49}O_7$.

Comparando questi risultati coi nostri resta anche esclusa ogni possibile identità tra le due specie.

In quanto al *Microcnemum tinctorium*, è quello conosciuto nel Perù col nome di *Socchi*, o *Corteccia di Paraguatan*, i cui caratteri escludono ogni sospetto d'identità colla nostra.

Digitized by Google

Ci resta adunque il nome di *Pogonopus febrifugus-Benth—Hoock*—Syn. *Howardia Wedd*, *rubiacea* descritta al N. 921 del *Symbolae ad Floram Argentinam*, pag. 155, dal Grisebach, il quale nota che in Oran e Bolivia è conosciuta col nome volgare di *Cascarilla*. Dobbiamo quindi, seguendo i consigli del Dr. Parodi, accettare per la *Quina-morada* questo nome, lo che facciamo da ora innanzi per le ragioni suesposte.

Passiamo ora alla relazione dei lavori da noi eseguiti.

Come risulta dai saggi preliminari la corteccia di china morada contiene come principii immediati importanti: Una sostanza fluorescente, che chiameremo *moradina*, e un alcaloide solido che chiameremo *moradeina*.

La estrazione di entrambe queste sostanze si fa nel modo seguente:

La corteccia secca e polverizzata si colloca in un apparecchio a spostamento e si estrae con alcool acquoso, per varii giorni, e finchè il solvente passa scolorato.

Alla soluzione alcoolica, colorata in rosso, con fluorescenza giallo-verdastra, si aggiunge una soluzione anche alcolica di acetato di piombo. Si produce un abbondante precipitato giallo, che fu lavato, sospeso in acqua e decomposto per una corrente di H_2S. Separato il solfuro di piombo ed evaporato l'alcool, resta come residuo una materia resinosa che per la maggior parte costituisce il tannino, di cui abbiamo parlato, e non presentando esso nulla di cristallizzabile abbiamo tralasciato di studiarlo.

La soluzione alcoolica, dalla quale avevamo separato il tannato di piombo, venne sottoposta all'azione dell'idrogeno solforato, per eliminare l'eccesso di piombo, quindi filtrata ed evaporata.

Per raffreddamento del liquido concentrato si depositarono cristalli ben definiti di moradina.

Le acque madri acetiche da cui si è separata la moradina contengono l'alcaloide « moradeina » che si separa trattandole con un eccesso di alcali caustico (soda e potassa) e agitando con etere. L'etere trasporta tutto l'alcaloide.

Facendo agire una corrente di HCl secco sulla soluzione eterea di moradeina si produsse un abbondante precipitato pastoso, costituito da una massa di aghi intrecciati, che rappresenta il cloridrato di moradeina. Per purificare l'alcaloide si torna a sciogliere il cloridrato in acqua, si tratta con soda e si agita nuovamente con etere.

Digitized by Google

L'etere venne agitato alla sua volta con poco acido cloridrico diluito, il quale per evaporazione abbandonò il cloridrato di moradeina puro e cristallino. Dalla soluzione di quest'ultimo, per neutralizzazione con soda, si è separata la moradeina già cristallizzata in prismi opachi, senza colore, poco solubili in acqua, molto in alcool, etere e cloroformio. Si fonde a 199-200° e si discioglie negli acidi fornendo sali cristallizzati. Precipita quasi tutti i reattivi degli alcaloidi e dà un cloroplatinato e un cloroaurato ben cristallizzati. Attesa la piccola quantità di alcaloide di cui disponevamo, abbiamo creduto più utile, anzichè analizzarlo, conservarlo come campione, sperando di poterne fare uno studio più esteso, anche dal lato dell'azione fisiologica, quando saremo provvisti di buona quantità di materia prima, lo che speriamo di conseguire tra non molto, confidando nelle promesse che ci sono state fatte, di procurarci nuove quantità di corteccia di china morada.

La *moradina* è la sostanza fluorescente della china morada che abbiamo estratto nella proporzione di 20 grammi circa, da tutta la corteccia che possedevamo.

La moradina che si deposita già cristallizzata per evaporazione parziale della soluzione alcoolica spiombata, come sopra si è detto, si purifica facilmente per ripetute cristallizzazioni dall'alcool acquoso. Frazionando in tal modo il prodòtto abbiamo potuto accertarci della omogeneità e purezza del principio immediato. Tuttavia una piccola quantità di materia resinosa ricopriva i cristalli di moradina, che si depositavano dalle soluzioni calde, comunicando loro una leggiera tinta gialla.

Siamo riusciti ad avere la moradina completamente pura sciogliendone i cristalli in ac. solforico concentrato e versando la soluzione in acqua fredda. In tal modo si precipitò completamente bianca. Raccolta sopra un filtro, lavata bene e ricristallizzata dall'alcool si presenta sotto forma di fini aghi incolori, o in grossi prismi del 2° sistema (se depositata lentamente). I cristalli di moradina non contengono acqua e, quando restano per qualche tempo all'azione dell'aria e della luce, acquistano sempre una leggiera tinta gialla che accusa una parziale ossidazione.

Le porzioni ottenute dopo numerosi frazionamenti fondono tutte a 201-202° (non corretto), senza volatilizzarsi.

La moradina possiede i caratteri di un acido. Le sue soluzioni acquose arrossano la tintura di tornasole: si scioglie nelle soluzioni dei carbonati alcalini e in quelle di potassa, soda e am-

Digitized by Google

moniaca, colorandole in giallo intenso, ma se si cercano d'isolare i sali corrispondenti colla evaporazione, anche nel vuoto e a bassa temperatura, non si consegue che la sostanza primitiva o alcuno dei suoi prodotti di decomposizione.

Solo una volta abbiamo ottenuto un sale ammoniacale in lunghi aghi bianchi, che si decomposero però rapidamente prima che avessimo potuto isolarli per analizzarli.

Alla moradina è dovuta la proprietà di comunicare alle soluzioni una bella fluorescenza azzurra che gli alcali aumentano sensibilmente e gli acidi tendono a distruggere, eccettuato l'acetico, che scioglie la moradina assumendo una fluorescenza violetta.

Il percloruro di ferro colora la soluzione acquosa di moradina in verde, fornendo col riposo un precipitato verde giallastro. Il cloruro d'oro vi produce una bella colorazione azzurra e, pel riposo o leggiero scaldamento, un precipitato verde o grigio. L'acido solforico concentrato, come sopra si è detto, scioglie la moradina colorandosi in giallo e l'acqua la precipita inalterata.

La moradina, quantunque non sia un glucoside, riduce a caldo il liquido di Fehling, specialmente aggiungendo un eccesso di alcali. Riduce pure il nitrato di argento e precipita la soluzione acquosa di nitrato basico di piombo. Col nitrato neutro non dà precipitato in soluzione acquosa, ma una soluzione alcoolica di questo sale precipita con una soluzione parimenti alcoolica di moradina. Particolarità di cui bisogna tener conto nel processo di estrazione che abbiamo descritto.

La soluzione alcolica di moradina non possiede potere rotatorio manifesto.

Riguardo alla solubilità della moradina nei principali solventi trascriviamo quì i dati ottenuti in varii saggi:

Una parte di moradina, a 18.°	si	scioglie	in	106	p.i	di alcool
»	»	»	»	146	»	ac. acetico
»	»	»	»	268	»	cloroformio
»	»	»	»	478	»	benzina
»	»	»	»	728	»	etere
»	»	»	»	1640	»	acqua

La moradina non contiene azoto.

Digitized by Google

Bruciata con CuO ci ha fornito i risultati che raccogliamo nel quadro seguente:

SOSTANZA IMPIEGATA	CO_2 OTTENUTO	H_2O OTTENUTA
I. Gr. 0,0777	Perdita	Gr. 0,032
II. » 0,101	»	» 0,039
III. » 0,2607	»	» 0,1036
IV. » 0,2527	Gr. 0,5835	» 0,0969
V. » 0,283	» 0,6479	» 0,1088
VI. » 0,3011	» 0,70275	» 0,1259
VII. » 0,2495	» 0,5782	» 0,1048
VIII. » 0.2716	» 0,6255	» 0,1265
IX. » 0,2428	» 0,5594	» 0,1006
X. » 0,2075	» 0,4769	» 0,0847

Cioè per 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	—	—	—	62.97;	62.43;	63.64;	63.20;	62.81;	62.83;	62.68,
H	4.57;	4.29;	4.41;	4.26;	4.27;	4.64;	4.66;	5.10;	4.60;	4.53.

La media di queste analisi conduce ad un percento di

Carbonio 62.92
Idrogeno 4,53,

Digitized by Google

e la formola che meglio si accorda con questi dati è la $C_{21}H_{18}O_8$, che richiede per 100:

Carbonio	63.32
Idrogeno	4.52

e armonizza anche colla composizione del derivato acetilico che descriveremo appresso.

Dobbiamo tuttavia dichiarare che riteniamo poco probabile una formola tanto complessa per la moradina, che non è un glucoside, e crediamo piuttosto che ad essa spetti un altra formola, la $C_{16}H_{14}O_6$ per la quale si richiede:

Carbonio	63.57 %
Idrogeno	4.58.

Attribuendo la minor quantità di carbonio e di idrogeno ottenuto nelle combustioni alla ossidazione parziale, già notata, che la moradina subisce all'aria e alla difficoltà ch'essa presenta a bruciare completamente.

Il derivato acetilico, come vedremo, si accorda pure con questa formola, resa ancora più probabile dalle analogie che presenta la moradina con l'isomero « *esperetina* » e con l'acido lecanorico « $C_{16}H_{14}O_7$ ».

Uno studio ulteriore potrà forse decidere a quale delle due formole debba darsi la preferenza.

Il derivato acetilico « la *triacetilmoradina* » l'abbiamo ottenuto scaldando, per un quarto d'ora, in un palloncino con refrigerante ascendente, 3 gr. di sostanza con 3 gr. di acetato sodico fuso e 8 grammi di anidride acetica.

Si produce una viva reazione dopo la quale si scaldò la massa alcuni minuti ancora, e si versò tiepida in acqua fredda. Non tardò a depositarsi, nel fondo del bicchiere, uno strato oleoso che si concretò poco dopo in cristalli bianchi brillanti, che furono raccolti e purificati per cristallizzazione dall'alcool a 96°, bollente. Si presenta, allora, in prismi bianchi di splendore serico, (visti al microscopio, lamine rettangolari), fus. a 177-178°.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

Digitized by Google

Grammi 0, 2879 di sostanza produssero gr. 0,6524 di CO_2 e gr. 0,1196 di H_2O. Cioè per 100:

Carbonio	61.80
Idrogeno	4.61

I derivati bi e triacetilico corrispondenti alla formola $C_{21}H_{18}O_8$ richiedono rispettivamente

	Derivato diacetico	Derivato triacetico
Carbonio	62.24	61.71 %
Idrogeno	4.56	4.58

e il triacetilico è quello che meglio si accorda coi risultati dell'analisi.

D'altra parte, un derivato triacetilico corrrispondente alla formola $C_{16}H_{14}O_6$ richiede per 100:

Carbonio	61.68
Idrogeno	4.67.

La triacetilmoradina non comunica fluorescenza alle soluzioni ed ha perduto i caratteri acidi. Non si scioglie a freddo negli alcali, e a caldo si decompone colorandone le soluzioni in giallo e rigenerando la moradina.

Abbiamo tentato di preparare un derivato bromurato di questa nuova sostanza, ma non ci siamo finora riusciti, attesa la grande resistenza ch'essa presente ad essere attaccata dal bromo.

Il bromo invece attacca con grande energia la moradina in soluzione acetica. Abbiamo visto formarsi al momento della reazione dei cristallini azzurri che si alterarono rapidamente venendo all'aria, perdendo il colore, la forma cristallina e trasformandosi in una polvere verdastra fusibile verso 200° e incapace di purificazione ulteriore. Per mancanza di garenzie di purezza non ne abbiamo fatto alcuna analisi.

Abbiamo già accennato che per l'azione degli alcali sulla

Digitized by Google

moradina, questa si decompone parzialmente, e la soluzione evaporata invece di fornire i sali fornisce un residuo bruno. Pertanto tentammo ottenere dei prodotti di sdoppiamento trattando la moradina con soluzione di KOH di varia concentrazione. In nessun caso però ci siamo incontrati con sostanze veramente ben difinite e studiabili. Una sola volta potemmo isolare un acido fusibile verso 170° molto più solubile in etere che la moradina stessa, ma tentando riottenerlo non ci è più riuscito.. D'altra parte disponendo di tanta esiqua quantità di sostanza non abbiamo potuto fare dell'esperienze larghe e decisive.

L'acqua di barite sembra prestarsi meglio della liscivia KOH al nostro scopo. Sul riguardo quello che possiamo dedurre dalle esperienze finora eseguite si può così riassumere:

La moradina per la semplice ebollizione con le soluzioni alcaline citate, si decompone profondamente dando luogo alla formazione di prodotti solubili nell'acqua. Da questi prodotti abbiamo estratto: Un acido che colora in rosso le soluzioni alcaline e produce una colorazione verde col cloruro ferrico. L'etere lo estrae dalla soluzione acida, restando nel liquido una sostanza della natura del *pirogallol,* che si altera rapidamente all'aria, le cui soluzioni verdi s'imbruniscono per lo scaldamento fino a depositare una polvere bruna che non abbiamo potuto identificare.

Questa nuova sostanza fornisce coi sali ferrici e cogli alcali una colorazione rosso-sangue e tinge la pelle in rosso-oscuro. In altra esperienza constatammo la presenza dell'idrochinone confermata da quella del chinone ottenuto, come diremo, ossidando la moradina con acido nitrico.

L'azione degli agenti ossidanti sulla moradina è caratteristica. Il permanganato potassico, in soluzione alcalina, il percloruro di ferro in soluzione alcoolica, e l'acido nitrico diluito la ossidano rapidamente fornendo *chinone.*

Caratteristica, più di tutte, è l'azione dell'acido nitrico. Concentrato e freddo esso non esercita azione sulla moradina. Se si scalda, però la ossida profondamente fornendo acido ossalico. Scaldando la moradina con HNO_3 molto diluito (una, due goccie in 50 di acqua), fino all'ebollizione, la soluzione assume instantaneamente un colore verde, dovuto alla formazione di *chinidrone*, e se si seguita a bollire finisce col colorarsi in giallo intenso. Agitando a questo punto con etere, questo estrae una sostanza che

Digitized by Google

cristallizza in laminette gialle che per le proprietà, il punto di fusione abbiamo identificato col *benzochinone*.

Non potemmo isolare altri prodotti, poichè per ulteriori e più energiche ossidazioni la moradina si resinifica o si distrugge completamente.

Abbiamo altresì tentato l'azione dei riducenti sulla moradina in soluzione alcalina e quella dell'acido cloridrico (d = 1.20) in tubi chiusi, a 140°, ottenendo come risultato più notevole, il fatto che nel caso dell'HCl, i prodotti di decomposizione sono identici a quelli ottenuti colla potassa.

Prima di terminare dobbiamo accennare ad una sostanza, estratta dal Dr. J. F. Eykman dalla *Scopolia japonica-Max* (Abhandlungen der Tokio, Daigakù. N. 10, pag. 17. Tokio, 2543, 1883). *Belladonna del Giappone*, sostanza che l'autore chiama *scopoletina* e che presenta molta analogia con la moradina. Escludiamo fin da ora la possibilità che le due sostanze siano identiche: in primo luogo per la loro diversa composizione centesimale, (Eykman ammette per la *scopoletina* la formola $C_{10}H_8O_4$, che esige: C... 62.50; H... 4.27 % e i derivati bi e triacetilico esigerebbero rispettivamente (Bi) C... 60.87; H... 4.34 % (Tri) C... 60.37; H... 4.40%) quindi per la provenienza, il punto di fusione, diversi, e per molte reazioni non comuni alle due sostanze.

Per una goccia di soluzione di permanganato potassico le soluzioni acquose di moradina si colorano in violetto con fluorescenza azzurra, e l'aggiunta di acido solforico concentrato non altera la colorazione. In identiche condizioni la scopoletina dà soluzioni verdi che l'acido solforico fa passare all'azzurro.

In una memoria recente (Archiv. der Pharmacie. 226,185) i P. E. Schmidt e H. Henschke, credettero di potere identificare la scopoletina con *l'acido crisatropico* di Kuntz, fondandosi solo sui caratteri chimici e sulla composizione centesimale (di una non ancora bene stabilita) delle due sostanze. Noi giudichiamo molto arrischiata questa opinione, specialmente ora che abbiamo visto come la moradina e la scopoletina, che pure presentano tante analogie, sono sostanze diverse.

Le esperienze finora eseguite e i fatti raccolti non ci autorizzano ad azzardare alcuna ipotesi sulla struttura malecolare della moradina.

Digitized by Google

Se avremo la fortuna, e le promesse che ci sono state fatte si adempiono, di procurarci maggior quantità di corteccia., potremo completare questo lavoro.

Pel momento ci limitiamo a dire che la moradina, pei caratteri chimici e il modo di comportarsi, appartiene alla classe degli *ossidrochinoni* e che, in varie condizioni, fornisce come prodotti di sdoppiamento:

1. *Un acido bi o triossibenzoico*, che colora in verde i sali ferrici.
2. Un fenolpoliatomico (probabilmente *l'ossiidrochinone*).
3. *Benzochinone*.

È inoltre probabile che due atomi di ossigeno della moradina si trovino disposti come nell'umbelliferone.

Laboratorio dell'Officina chimica Municipale di Buenos-Aires. 20 Agosto 1888.

Dell'etere nitroso etildimetilcarbinolico e sue proprietà terapeutiche;

nota del Dr. GIACOMO BERTONI.

I.

Dalla prima menzione del GUTHRIE (1) ad oggi ben 172 osservatori serii si sono sforzati in 163 memorie di portar luce intorno all'azione fisiologica e terapeutica dell'ordinario nitrito d'amile sull'organismo umano (2).

Però malgrado questo ingente contributo scientifico (3), non

(1) F. GUTHRIE — *Annalen der Chemie ù Pharm.* CXI pag. 82, anno 1859.

(2) Per nitrito d'amile s'intende sempre il comune etere nitroso di quel miscuglio d'alcooli amilici primari noti sotto i nomi d'alcool isoamilico, isobutilcarbinolo, milico, amilico di fermentazione, alcool di patate, amilenossidrato, etilmetilcarbincarbinolo, etilmetilalcool.

(3) Vedasi *Bollettino Farmaceutico*, Luglio 1888 p. 193. Roma.

Digitized by Google

ne risultò che un accumulo di fatti i quali, quantunque interessantissimi e spesso usufruiti empiricamente con successo, erano non di rado contradditori.

A spiegare questo diverso comportamento fisiologico del nitrito isoamilico il Dujardin-Beaumetz ammise che: « il faut bien « se rappeler qu'il n'y a pas seulement des médicaments mais « des individus. En effet si des personnes peuvent respirer sans « inconvenient 30-40 gouttes de nitrite d'amyle on en voit d'au- « tres avoir des accidents avec une goutte; quelquesunes même « en reniflant légèrement le flacon tenu à distance, sont prises « d'éblouissements et de forts vertiges » (1).

I medici non si appagarono di questa interpretazione; incalzati dalla necessità di usarlo nella loro professione, invocarono il concorso dei chimici onde conoscere la causa per cui in taluni casi esso non forniva quei benefici risultati che in altri aveva virtù di produrre.

Nel 1878 il Dottor Dott (2), e più recentemente il Dottor Squibb (3), istituirono a tal fine una numerosa serie di minute ricerche colle quali giunsero a dimostrare che il nitrito d'amile impiegato nella medicina non è mai una sostanza di composizione ben definita, ma un miscuglio di prodotti varî (füselöl, aldeidi, acidi ed eteri valerianici, acido prussico, nitrato d'amile, oltre ad acqua e vapori nitrosi) e di nitrito d'amile. Di più trovarono che generalmente queste impurità vi si trovano in proporzioni spesso così forti da prevalere sul nitrito medesimo. In media tali prodotti inquinanti oscillano intorno al 50 % e talvolta arrivarono persino al 94 %. L'etere più puro delle migliori fabbriche conteneva ancora il 15 % di prodotti estranei (4).

Simili inquinazioni, oltrechè dipendere dal materiale impiegato e dai processi seguiti per prepararlo, derivano in gran parte da ciò che in seno a detto etere avvengono spontaneamente ed incessantemente delle reazioni secondarie le quali una volta iniziate ne accelerano l'alterazione formando quei prodotti d'ossidazione sopra accennati.

Dai dati esposti si comprende ora di leggieri la causa dei ri-

(1) Dujardin-Beaumetz: *Dictionnaire de Thérapeutique*, I, pag. 213

(2) Hüsemann — *Iahresbericht für Pharm.* 1878 pag. 330.

(3) *Moniteur Scientifique de Quesneville* — 1885 pag. 525.

(4) Vedasi il prospetto di queste analisi nella nota da me fatta pubblicare da A. Milani: Sulla preparazione farmaceutica del nitrito d'amile, *Bollettino Farmaceutico.* 1885, pag. 289.

Digitized by Google

sultati contradditori sinora ottenuti nella pratica medica da questo composto, ed eziandio è chiaro come non sia facile procurarselo privo di impurità (1).

Nessuna meraviglia quindi se per ottenerlo e conservarlo puro furono in ogni tempo immaginati dei metodi svariatissimi; nessuno dei quali rispose alla bisogna.

Nell'anno 1885 io fui spesse volte richiesto dai colleghi per la somministrazione di campioni di detto etere allo stato di chimica purezza. Per soddisfare alle numerose domande (2) feci allora eseguire e pubblicare da un allievo di questo laboratorio un processo semplice e pratico per ottenerlo *estemporaneamente* (3), raggiungendo in tal modo il mio primo intento, quello cioè di porre il farmacista in grado di fornire a richiesta del medico del nitrito d'amile recente e puro. Con questo materiale volli poi verificare le proprietà fisiologiche e terapeutiche attribuitegli.

La conclusione di queste ricerche fu che: il nitrito d'amile possiede, egli è vero, delle virtù terapeutiche importanti e tali da giustificare le sterminate indicazioni per cui venne tanto decantato, ma per la sua rapida e potente azione non riescì mai al medico di stabilire con una regola assoluta la dose, il modo ed il tempo della sua amministrazione.

Aggiungi la *pecca* ancor maggiore, e cioè la sua troppa *fugacità* d'azione.

Tali pregi e difetti furono la causa dell'entusiasmo progressivo destatosi in questi ultimi anni attorno a questo farmaco e della contemporanea circospezione raccomandata nell'usarlo. Il riserbo nel prescriverlo crebbe nel 1886 e 1887, nei quali anni subì, senza fondati motivi, un regresso precipitoso (4).

A scongiurare questo pericolo la medicina invano anelò ad una soluzione chiara, precisa, scientifica della questione. Io le

(1) È bene ch'io dichiari, onde non lasciar adito ad affermazioni gratuite, che parlo qui nel senso del prodotto farmaceutico e non di una sostanza commerciale, poichè in tal caso é noto che le industrie chimiche preparano giornalmente enormi quantità di nitrito d'amile per la produzione di composti diazoici, materie coloranti ecc.

(2) Nel solo 1885 il numero degli sperimentatori sull'azione fisiologica e terapeutica del nitrito d'amile fu di *ventuno*.

(3) A. Milani — nota citata — vedasi anche: *Supplemento annuario dell'Enciclopedia Chimica*, diretta da I. Guareshi. 1886. pag. 175.

(4) In questi anni (86-87) il numero degli osservatori si ridusse a soli tre.

Digitized by Google

venni in aiuto ed ho la piena convinzione di averla in modo definitivo e diffinitivo decisa.

II.

Da un'accurata analisi delle pubblicazioni che per un trentennio circa (1859-1886) videro la luce sul nitrito d'amile, sia sotto il riguardo chimico che fisiologico e terapeutico, ho potuto desumere che l'errore fondamentale intorno al quale si aggirarono gli osservatori derivava dal fatto che si perdettero in ricerche minute e tecniche che li distolsero dal risalire a quelle indagini d'indole più generale alle quali specialmente dovrebbero essere diretti tutti i nostri sforzi. Se non fosse stata una tale trascuranza, questo tema avrebbe avuto la sua naturale soluzione molti anni prima (1).

Perciò allorquando affrontai questo tema, anzichè intraprendere un nuovo studio sul nitrito d'amile (che reputai investigato fino all'esaurimento) rivolsi le mie indagini nel campo dei suoi isomeri ed omologhi e soppratutto ricercai la dipendenza d'agire nei composti primi che servono alla preparazione degli eteri nitrosi. In una parola studiai la questione partendo dagli alcooli.

Non trascurando d'altra parte d'interrogare le antiche ipotesi di Aran, Numeley ed Ozanam accennanti alla correlazione fra le proprietà fisiche, chimiche e fisiologiche delle sostanze, e risalendo fino alle ultime, e dirò meglio più precise, teorie di Dujardin-Beaumetz e suoi seguaci che considerano l'azione fisiologica e gli effetti terapeutici dei corpi come una funzione della loro costituzione, vidi ben presto sotto quale aspetto dovevasi presentare il quesito per risolverlo.

Infatti nella serie degli alcool *primordiali*, nel senso dato da Dujardin-Beaumetz ed Audigé (2), la loro azione tossica è una dipendenza della loro *origine*, *composizione*, *costituzione*, *solubilità*, *punto di ebollizione*, *comportamento che possono subire nell'economia*, *modo d'amministrazione*, ecc. . . . : inoltre i composti del gruppo amilico in confronto di quelli dei gruppi omologhi inferiori (ed anche superiori) godono d'un'azione fisiologica e terapeu-

(1) Fu appunto dallo scompiglio perenne che regnava intorno al nitrito d'amile che mi nacque l'idea di portarvi luce.

(2) *Récherches expèrimentales sul la puissance toxique des alcools.* Paris. 1879.

Digitized by Google

tica più potente, caratteristica, si può dire specifica. Dietro queste considerazioni io fui guidato necessariamente ancora nella cerchia degli alcool amilici per rintracciare quello che *teoricamente* rispondesse meglio degli altri alle esigenze del tema.

La scelta cadde sull'etildimetilcarbinolo, detto anche pseudo-amilalcool, idrato d'amilene, alcool amilico terziario (1). Ed invero degli otto alcool amilici che la teoria prevede possibili, se ne conoscono bene già sette e fra questi l'unico che mostra i requisiti richiesti per essere trasformato in un etere nitroso ben definito, inalterabile e che per le sue proprietà si scosti dal comune nitrito d'amile è appunto l'etildimetilcarbinolo.

Il suo odore etereo, debolmente canforico, non ingrato, il suo sapor fresco di menta piperita, i suoi vapori non stupefacenti, il punto di ebollizione di 30° C. più basso di quello dell'ordinario alcool amilico (2), la sua maggior solubilità e la facile scomponibilità sua in acqua ed amilene, l'azione di quest'ultimo sul sangue (3), ma sopratutto la sua caratteristica di alcool terziario, per cui non trasformasi nè in aldeide nè in acido valerianico, tutto questo insieme di proprietà speciali meno tossiche ed affatto distinte da quelle degli altri suoi isomeri, m'apparvero d'un tratto alla mente col loro *intero valore terapeutico pratico* così spiccato da non star più in dubbio nel decidermi ad affrontarne lo studio.

Il mio nuovo metodo di formazione degli eteri nitrosi mi tornò opportuno per trasformarlo nel nitrito corrispondente, senza pericolo di alterazione qualsiasi (4). Ho già esposto, pur troppo, il processo per ottenerlo (5) e descritto le proprietà sue fisiche, chimiche

(1) A proposito del vero etere nitroso dell'alcool butilico terziario dissi che: *dipende dalla sua natura di non poter dar origine a prodotti d'ossidazione a guisa degli altri nitriti alcoolici*, ed accennai d'essere occupato a studiarne l'azione fisiologica per il fatto osservato che vapori di questo nitrito sono relativamente grati e non produdevano quel senso di vertigine ben noto ecc.... (*Bollettino Farmaceutico*, 1885, pag. 241). Era quindi naturale come conseguenzo logica il passo da questo all'etildimetilcarbinolo. A completare queste notizie aggiungo qui che il nitrito dell'alcool butilico normale (che descriverò in una prossima nota) possiede la stessa azione del nitrito amilico ordinario, cioé rossore al volto, capo pesante, ecc.

(2) Rabuteau Sur la puissance toxique des alcools -- *Journal de Thérapeutique* de A. Gubler, 1883, pag. 474.

(3) Husemann: *Jahresbericht*, 1867, pag. 475.

(4) La preparazione cogli antichi metodi non conduce a risultati così netti e precisi.

(5) Unico cessionario del mio processo di preparazione di questo etere, è il Signor Lodovico Zambeletti, farmacista di Milano.

Digitized by Google

nonchè accennato alle fisiologiche e previsto la sua applicazione alla terapia (1).

L'esperienze eseguite nelle cliniche dai Dottori Balp e Broglio e da altri non delusero l'aspettativa, furono cioè conformi alle previsioni tratte dalla teoria.

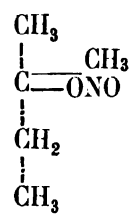
L'etere nitroso etildimetilcarbinolico, oltre ad essere privo dei difetti del comune nitrito d'amile, si mostrò effettivamente un farmaco di gran lunga più attivo. Quantunque d'azione potente può essere maneggiato senza quel riserbo indispensabile pel suo isomero; il suo odor grato alletta l'ammalato ed i suoi vapori non producono quella vampa al capo, rossore al volto, vertigini. ecc.. di cui tanto si lamentava per l'ordinario nitrito d'amile.

Coll'aver dotato la medicina di un nuovo composto traendolo dalla ricca serie di corpi che la moderna chimica è in grado di mettere a disposizione dello studioso, io reputo d'aver raggiunto lo scopo supremo delle mie ricerche sugli eteri nitrosi, il che è eziandio per me il maggior compenso che potessi ricavare dai perseguitati miei studi.

Non è quindi senza soddisfazione che io passo ora a riassumere brevemente i risultati delle estese ricerche fisiologiche e terapeutiche eseguite, dietro mio invito, su questo nuovo etere dai colleghi dottori S. Balp e C. Broglio, assistenti nella clinica propedeutica di questa Università, diretta dal prof. A. Riva.

Avanti però di parlare di tali proprietà, credo utile premettere alcune notizie che interessano tanto il farmacista che il medico a complemento così delle notizie date da me due anni or sono intorno a questo etere.

Proprietà. — L' etere nitroso etildimetilcarbinolo dotato della formola ben determinata:



(1) Di tre nuovi eteri nitrosi e ricerche intorno alla loro azione fisiologica, ecc. *Bollettino Farmaceutico*, 1886.

Digitized by Google

è un liquido mobile, color ambra. di odor grato, più leggiero dell'acqua, pressochè insolubile in essa (1), solubilissimo invece nello stesso etildimetilcarbinolo, solubilissimo nella glicerina; l'etere, il cloroformio, la benzina, ecc., lo disciolgono pure. Bolle a 92-93° ed a 0° il suo peso specifico è 0,9033.

Per l'azione del calore si scompone parzialmente in amilene e vapori nitrici; il che è dimostrato dal fatto che dopo molte ore di ebollizione, a ricadere, si scorgono nel tubo del refrigerante dei cristalli del così detto nitrito di amilene (2), nel mentre che nel matraccio si ingenera una sostanza oleosa più pesante dell'acqua, insolubile in essa, bollente a temperatura assai più elevata del nitrito etildimetilcarbinolico, che non sono riuscito ancora a separare, poichè contemporaneamente si sviluppano in copia vapori nitrosi e dopo distillati i due terzi avviene accensione della massa e talvolta anche detonazione.

Conservazione. — È un vero pregiudizio l' attribuire al sale di Seignette la facoltà di mantenere inalterati i nitriti alcoolici, solo fino ad un certo punto esso può giovare nel ritardare la loro scomposizione. Non è tanto l'acidità ma bensì la presenza di una piccola quantità d'acqua la causa della loro alterazione. Lasciando ormai da parte i nitriti comuni, cioè quelli degli alcool primari e secondarî, che si alterano inevitabilmente e spontaneamente qualunque siano le cure per conservarli, dirò che lo stesso etere che forma l'oggetto di questa nota, benchè grazie alla sua costituzione non possa subire, come i suoi isomeri, delle intestine reazioni e perciò si mantenga inalterato per lungo tempo, pure se non si ha riguardo di mantenerlo ben anidro, esso, per il fatto d'essere un etere composto, in presenza d' una traccia di acqua comincia a scindersi in alcool amilico terziario ed acido nitroso, il quale scom-

(1) In contatto con acqua e col concorso del tempo questo etere scomponesi in alcool amilico terziario che si discioglie, e vapori nitrosi.

(2) Fin dal 1885, quando svelai la struttura del vero etere nitroso etilenico, mostrai che i così detti nitriti delle olefine (etilene, amilene) allora così denominati, non potevano considerarsi nè come veri eteri nitrosi nè come nitroderivati ed emisi l'ipotesi che la loro molecola potesse rappresentarsi: $R \begin{matrix} -NO \\ -ONO_2 \end{matrix}$

WALLACH in una recente nota (*Berlin Ber.*, 1887, *R.*) propose di chiamarli *nitrosati*. Ora che il tema degli eteri nitrosi volge al termine, intendo intraprendere le ricerche su questo punto, annunziate tre anni or sono.

Digitized by Google

ponendosi in acqua e vapori nitroso-nitrici che, non avendo su di esso azione ossidante, vi si disciolgono impartendogli col tempo un color che varia dal verde erba all'azzurro, a seconda dello stadio della scomposizione.

Questa proprietà è preziosa poichè non è comune agli altri eteri nitrosi ordinari (eccetto i glicolici) i quali scompongonsi analogamente senza colorarsi, (i gas nitrosi agendo come ossidanti scompaiono mano mano che si ingenerano), e perciò la colorazione verde servirà quindi ai medici ed ai farmacisti come carattere per distinguere l'etere nitroso etildimetilcarbinolico alterato. Quando è puro deve avere e conservare il suo colore ambra.

Si riesce facilmente a mantenerlo puro per anni quando si ha l'avvertenza di conservarlo in vasi in presenza di un po' di nitrato di calcio anidro. Specialmente questa precauzione è necessario venga osservata dal farmacista, giacchè nell'esercizio suo col continuo aprire della boccia che contiene l'etere nitroso, il vapor acqueo atmosferico, massime nella stagione invernale, tappezzandosi sulle pareti interne del vaso finirebbe coll'alterarlo (1).

Con queste norme ho potuto conservare il mio etere si da presentare i caratteri proprî fisici, chimici e fisiologici anche dopo un anno dalla sua preparazione (2).

Veicolo.—L'etere nitroso etildimetilcarbinolico fra gli altri pregi presenta quello di essere molto solubile nella glicerina (3). Credo indispensabile di avvertire per la pratica che tutt'a prima sembra affatto insolubile in essa, inquantochè anche agitando l'etere colla glicerina dopo un certo tempo si separano i due strati distinti. ma se si sbattono in modo da emulsionarli bene, dopo alcuni minuti primi il miscuglio da opaco si fa limpido ed omogeneo e si dimostra che è dissoluzione reciproca, ossia che il nitrito non è scomposto, giacchè diluendo con acqua si separa nuovamente l'etere nitroso coi suoi caratteri specifici. Quanto più la temperatura

(1) Per chi si stupisce di questo particolareggiato mio scritto può confortarsi col leggere la estesissima memoria di Squibb intorno al mezzo di preparare il nitrito d'amile ordinario, conservarlo e spedirlo in commercio, memoria che occuperebbe da sè sola un intero numero di questo periodico.

(2) Balp e Broglio, *Giornale della R. Accademia di Medicina di Torino*, pag. 44 (1888).

(3) Anche gli eteri nitrosi glicolici sono solubili; degli alcool monovalenti per intanto è l'unico.

Digitized by Google

è bassa tanto maggior tempo si richiede a disciogliersi. Si può favorire la soluzione immergendo la provetta contenente la glicerina e l' etere nitroso, in acqua tiepida; in brevi istanti si può avere una soluzione glicerica di detto etere adatta per uso di injezioni ipodermiche.

Ho creduto opportuno di segnalare ai medici questa sua speciale proprietà, non divisa dagli altri eteri nitrosi (comuni), i quali quindi per injezione sottocutanea non dànno risultati soddisfacenti. Aggiungo infine che il nuovo etere è discretamente solubile anche nella glicerina acquosa e quindi dopo iniezione ipodermica non si separerà tosto ma entrerà in circolo.

III.

Delle proprietà fisiologiche dell'etere nitroso etildimetilcarbinolico io ho in unione al collega Dr. Fusari fatto un cenno nel 1886 nella nota chimica citata. Anche il prof. Sormani volle contemporaneamente istituire delle ricerche (1).

Lo studio completo fu però eseguito solo nello scorso anno da Balp e Broglio che ne fecero una comunicazione al XII Congresso medico e dalla quale traggo appunto succintamente le notizie principali, riassumendo quanto può interessare direttamente il medico pratico ed il farmacista.

L'azione fisiologica dell'etere etildimetilcarbinolico fu studiata: sul ricambio, sulla temperatura del corpo centrale e periferica febbrile o no, sulla sua azione antifermentativa, sull'attività cardiaca e sul circolo, questa studiata dalle variazioni di forma e numero del polso.

Quest'ultima essendo la precipua, credo meglio citare le stesse parole dei dottori Balp e Broglio colle quali si esprimono riguardo alla sua azione sul cuore:

« Non possiamo emettere come fatto certo che il nitrito etildimetilcarbinolico ecciti la contrazione cardiaca, ma nelle prove « di controllo fatte con nitrito d' amile comune purissimo e con altri nitriti, vedremmo bensì comparire il dicrotismo e la celerità « della linea di discesa del polso ma non ebbimo mai un' eleva- « zione diastolica così espansa come coll' etere Bertoni (2). Onde

(1) Vedi bibliografia.

(2) Con questo nome volle il prof. Alberto Riva chiamare il mio etere onde evitare ogni equivoco di confonderlo nella pratica col comune nitrito d'amile.

Digitized by Google

« a noi pare che realmente ecciti il cuore; ad ogni modo però « dimostra su di esso un' azione più valida di tutti gli altri ni- « triti sperimentati ».

Dal complesso delle loro osservazioni giunsero alle seguenti conclusioni:

« L'azione del nitrito etildimetilcarbinolico si esercita in mo- « do analogo a quella del nitrito d' amile comune; esso è però « preferibile a questo ed agli altri nitriti perchè ha azione più « forte e più duratura sul cuore e sui vasi, perchè ha una com- « posizione chimica più stabile e ben nota; perchè *può essere « inalato a dosi generose senza pericolo per l'ammalato.*

« L'etere Bertoni è preferibile al nitrito d'amile comune per- « chè con quest' ultimo i malati si lagnano di senso di calore al « viso, pulsazione alle temporali anche per piccole dosi, ciò che « non avviene coll' etere Bertoni; se lasciati in quiete 10' dopo « l'inalazione dormivano per una mezz'ora e svegliati non accu- « savano alcun disturbo.

« Il nitrito d' amile non dá modificazioni così evidenti nel « polso e sopratutto così durature, esse duravano una mezz'ora « circa, mentrechè coll'etere Bertoni erano meglio evidenti e du- « ravano parecchie ore.

« L' etere Bertoni si può inalare in rilevante quantità; am- « malati a cuore debole inalavano fino ad 80 e 100 goccie al « giorno senza alcun disturbo, anzi ricavandone notevole vantag- « gio.

« Infine ha il pregio di procurare al paziente una mezz'ora « di sonno ristoratoratore ».

L'etere nitroso etildimetilcarbinolico riesce quindi utile nei casi di vizii di scompensazione cardiaca, contro i quali riescono vani gli altri eccitanti: digitale, caffeina, convallaria, adonidina.

Il nitrito etildimetilcarbinolico oltre a queste proprietà principali ne possiede altre che meritano d' essere ricordate — esso produce:

a) diminuzione passeggiera nella temperatura centrale e breve aumento della periferica durante pochi minuti dopo l' inalazione.

b) nessuna diminuzione nella media delle temperature, assicurate ogni due ore per tre ore consecutive.

c) arresto completo della fermentazione alcoolica ed urinosa.

d) aumento dell'acidità dell'urina sì per le piccole che per le grandi dosi, aumento dell'urina e de' suoi componenti, sì assoluto che relativo all'aumento della quantità d'urina per le dosi piuttosto generose.

Digitized by Google

e) dilata i vasi periferici senza *paralizzarli* poichè sono ancora capaci di contrarsi sotto lo stimolo del freddo e della corrente elettrica.

f) può essere impiegato a regolarizzare i moti coreici.

g) esercita pure una benefica azione nella cura delle cistiti.

Dopo ciò credo valga meglio d'ogni mia asserzione, di finire questa nota colle stesse parole colle quali i prefati autori chiudono il loro lavoro:

« Noi ci crediamo quindi autorizzati a concludere che non « solo il nuovo etere nitroso può in ogni caso sostituire l'antico, « ma che presenta su di quello notevoli vantaggi, e sotto questo « punto di vista lo raccomandiamo all'uso pratico » (1).

Laboratorio di Chimica Generale dell'Università di Pavia.

A proposito di tre nuovi eteri nitrosi

nota del D.r GIACOMO BERTONI.

Nella letteratura chimica non è raro il caso di trovare intorno ad un argomento, e spesso anche per un sol composto, un numero straordinario di studî fatti in ogni tempo e da distinti sperimentatori, massime ciò accade allorchè il fenomeno di cui si discute non ha ancor ricevuta la sua razionale interpretazione.

La serie degli eteri nitrosi è uno dei più bei esempi. Io ho creduto nelle precedenti mie pubblicazioni di aver risolto la questione, sia sotto il riguardo scientifico che pratico, e di aver fatto cosa giusta col perseverare nello studio dei singoli eteri nitrosi che mano mano poteva preparare, sembrandomi, specialmente in questo periodo della chimica organica, non senza interesse il far co-

(1) Ai chiarissimi professori A. Riva direttore di clinica medica, Università di Parma; A. De Giovanni idem Padova; Ceccherelli prof. di clinica chirurgica Parma; V. Patella, clinica propedeutica, Pavia — ed ai dottori D. Sefanini, primario dell'ospedale di questa città; L. Oliva, del manicomio provinaiale di Novara, porgo i mie più vivi ringraziamenti per l'interesse dimostrato ad introdurre nella pratica medica questo nuovo mio etere.

Digitized by Google

noscere questa serie di corpi, rimasta così addietro a tutte le altre, e portar luce intorno alla loro costituzione.

Colla presente nota chiudo l'argomento mostrando tre nuovi eteri nitrosi. Tuttavia onde appaia dai soli fatti come lo studio compiuto in questi ultimi anni non sia al tutto privo di originalità, premetto un brevissimo cenno statistico di tali composti; riserbandomi, se ciò non bastasse, di ritornarvi con uno svolgimento storico intorno a questo capitolo, nel quale, posso dirlo, regnò il massimo scompiglio fino dopo anche la mia prima pubblicazione (1882).

Gli eteri nitrosi scoperti dai chimici che mi precedettero arrivano ad *otto* (1) che qui enumero coi nomi degli autori:

1. Etere nitroso etilico, (scoperto da KUNKEL 1680), descritto da BOERHAAVE, NAVIER e GEOFFROY, 1742
2. » » amilico, scoperto e descritto da BALARD, 1843
3. » » metilico, id. id. da GEHRARDT-STRECKER, 1845-15
4. » » isobutilico, id. id. da CHAPMAN, 1869
5. » » isopropilico, id. id. da SILVA, 1869
6. » » propenilico, id. id. da CRUM BROWN, BRACKEBOSCH, 1873, MASSON, 1883, HAY-MATHEN, 1885.
7. » » n. propilico, id. id. da CAHOURS, 1874
8. » » ottilico n., id. id. da EICHLER, 1879.

Mediante la nota reazione per metatesi, da me descritta (1881-82) sotto le forme più svariate nell' intento di dare eziandio un procedimento tecnico utilizzabile nella pratica farmaceutica (2) e nel-

(1) Del benzilico si hanno dati ancor troppo scarsi, benchè prossimi ai caratteri dei nitriti, per ritenerne certa la sua esistenza; fra gli altri il suo punto di ebollizione non fu possibile di stabilirlo con sicurezza, avvegnachè a 170° comincia a bollire, ma tosto sviluppa vapori nitrosi in copia mentre la temperatura elevasi prima a 185° poscia a 200° con distruzione del prodotto (VAN RENESSE, BRUNNER).

(2) A. MILANI. Vedi il quadro bibliografico nel periodico *Il Bollettino Farmaceutico*, Settembre, 1888.

Digitized by Google

l'industria (ancor inedito), ho potuto preparare in questi ultimi tre anni *nove* nuovi eteri nitrosi (1) e sono:

1.	Etere nitroso allilico	BERTONI,	1885
2.	» » etilenico	»	1885
3.	» » trimetilcarbinolico	»	1885
4.	» » etildimetilcarbinolico	»	1886
5.	» » propilenglicolico	»	1886
6.	» » metilexilcarbinolico	»	1886
7.	» » butilico normale	»	1888
8.	» » » secondario	»	1888
9.	» » eptilico normale	»	1888

Come facilmente si può desumere da questo elenco, che è perfettamente conforme all'ordine delle mie pubblicazioni, io ho cominciato lo studio sui primi quattro, a bella posta per chiarire i punti più oscuri di questo gruppo risolvendo cioè:

1. la questione del nitrito allilico (BRACKEBUSCH, R. SCHIFF, 1873-74);
2. la costituzione del vero etere nitroso etilenico (da SEMENOW, 1866 fino al 1885);
3. quale fosse il vero nitrito trimetilcarbinolico (TSCHERNIAK 1876);
4. definitivamente e diffinitivamente l'antica e sterminata disputa sull'azione fisiologica e terapeutica del nitrito d'amile (questo giornale 1888).

Gli altri cinque li preparai allo scopo di completare il gruppo degli eteri nitrosi, nella speranza di trovar qualche fatto che spieghi la relazione che esiste, sia tra gli alcool ed i nitriti alcoolici, che tra questi medesimi. Troppo scarso è ancora il numero degli eteri nitrosi perchè si possa ricavarne una legge, nè io posso sperare, nè forse mi conviene di seguitare su questo argomento, che mi sembra d'aver esaurito abbastanza, tanto chimicamente che terapeuticamente.

Era mio intento di mettere in rilievo sotto forma di monografia i caratteri degli eteri nitrosi, premettendo uno studio storico, il quale fin dal 1732 ha un'importanza scientifica che finora passò inosservata, ma ciò richiederebbe uno spazio che questo periodico non può concedere senza escire dai limiti e dall'indole che si è prefisso. Benchè i tempi non siano propizî per simili pubblicazioni, non intendo per altro di desistere dal proposito di effettuare una tale idea.

(1) *Gazzetta chimica italiana* 1882-88; inoltre *Archives des Sciences Physiques et Naturelles* — Genève, 1886.

Digitized by Google

I.

Etere nitroso dell'alcool butilico normale (1).

Liquido color citrino, mobile, di odore ingrato, che non ricorda per nulla quello dell' alcool dal quale deriva e presenta la proprietà di esercitare, allorchè viene inalato, la stessa azione del nitrito d'amile ordinario, cioè vampa al capo, rossore al volto, vertigini, ecc. (2).

Pochissimo solubile nell'acqua, in contatto alla quale a lungo andare si scompone come gli altri eteri nitrosi; solubile nell'etere, cloroformio, solfuro di carbonio, ecc. Insolubile nella glicerina.

Punto di ebollizione 75°.

Peso specifico 0,9114 e 0°.

Cogli alcali, acidi, solfuro d'ammonio, in una parola coi reattivi generali dei nitriti alcoolici, mostra l'istesso comportamento di questi.

La sua formula è:

$$\begin{array}{l} CH_3.ONO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

II.

Etere nitroso butilico secondario.

Proprietà generali: identiche a quelle dei nitriti alcoolici d'alcool saturi monovalenti non terziarii.

(1) Mi dispenso dal descrivere i dettagli delle operazioni, essendo pressochè le medesime seguite nella preparazione degli altri eteri nitrosi collo stesso processo per metatesi. Solo avrei da introdurre una piccola variante di pura tecnica, la quale per altro avendo un'importanza solo nella pratica della preparazione di questi corpi allo stato puro senza perdite, credetti meglio brevettarla.

(2) Faccio notare questa proprietà perchè non è divisa dai suoi tre isomeri.

Digitized by Google

Proprietà speciali: nessuna
Punto di ebollizione 68°.
Peso specifico 0,8981 a 0°.
Non è solubile nella glicerina.
La sua formula é:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.ONO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

III.

Etere nitroso eptilico normale.

Idem, idem.
Punto di ebollizione 155°.
Peso specifico 0,8939 a 0°.
Insolubile nella glicerina.
La sua formula è:

$$\begin{array}{c} CH_2ONO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

In un'occasione più opportuna, quando cioè potrò disporre di *tempus subcessivum* per studiarli partitamente, dirò di altri nuovi eteri nitrosi, alcuni dei quali già ottenuti: nitrito della β-dicloridrina, della monocloridrina etilenica, del monoacetato etilenico, dell'etilidenlattato etilico, dell'etale, del cloralio e dell'alcoolato di cloralio, ecc.; differisco la loro descrizione 1° perchè i nuovi eteri, per il momento non offrono un interesse scientifico della portata

Digitized by Google

di quelli scoperti in questi ultimi tre anni; 2. per essere presentemente occupato intorno ad un nuovo composto che mi sembra interessante ed il quale ottenni mescendo molecole eguali di cloralio e nitrito d'etile abbandonandoli a sè per un mese in vasi chiusi alla temperatura di circa 15°.—Dopo questo tempo non si osserva nè nitrito d'etile, nè cloralio, tantochè buttando il tutto nell'acqua cola al fondo un liquido insolubile in essa, esportabile dal vapor acqueo, bollente verso 160°, contiene azoto, solubile nell'alcool. riprecipitabile con eccesso d'acqua, ecc. — Mi riserbo di studiare la reazione e spero fra non molto di poterne riferire i risultati su questo periodico.

Laboratorio di Chimica Generale dell'Università di Pavia.

Contribuzione alle conoscenze chimiche sui semi del lupino bianco.

(Lupinus Albus Lin.)

di G. CAMPANI e S. GRIMALDI

I semi di alcune specie del genere *Lupinus* hanno formato soggetto, in questi ultimi tempi, di ricerche per parte di non pochi chimici. Quello che è stato più estesamente studiato si è il *Lupinus luteus,* del quale si sono principalmente occupati i chimici tedeschi; dapprima le ricerche furono quasi esclusivamente dirette a separare il principio venefico, in appresso gli studi furono rivolti sulle altre specie di *Lupinus* e sopra i diversi materiali immediati che vi si contenevano.

Diamo qui in appresso la bibliografia relativa:

Sul *Lupinus luteus*; Cassola. *Ann. chem. Pharm.*, t. XIII, anno 1835 p. 308—Eichhorn. *Land. Vers. Stat.*, 9, S. 272, 1867—Beyer, *Landw. Vers. Stat.*, 14, S. 161 e S. 168, 1867—Siewert, *Landw. Vers. Stat.* 12, S. 306 — Ritthausen. *Die Eiweisskorper*, Bonn, 1872—Liebscher. *Berichte des Landwirthschaftlichen*, Istitutus der Universität. Halle a. S., heft 11 —Schulze e Barbieri. *Berichte d. D. chem. Gesellschaft*, t. XI, anno 1878, p. 2200 e t. XIV, anno 1881, p. 1785; e *Iourn. prakt. Chem.* (2), 25, p. 159,

Digitized by Google

anno 1882 e N. F., 27, p. 237; e *Landw. Vers. Stat.*, 24, S. 272— Schulz. *Landw. lahrb.*, 1879, p. 37; e *Iourn. prakt. Chem.*, N. F., 28, 63; e *Zeitschr. für Phisiologische Chemie*, vol. XI, anno 1887, p. 365 — E. Willdt. *Milchzeitung*, 8 Zahrg, n. 11, 1879 — E. Taüber. *Landw. Vers. Stat.* XXIX Band, heft. 6, 1880, p. 451 — Krocker. *Rivista di Chim. Med.* e *Farm.*, anno 1884, p. 25? e Suppl. *Ann. Enc. Chim.*, 1886 — Hiller. *Landw. Vers. Stat.*, 31, p. 336—G. Baumert. *Landw. Vers. Stat.*, 30, 1881, p. 295; e *Centralbl. med. Wissenslh.*, 1881, p. 497; e *Berichte d. D. chem. Gesellschaft*, t. XIV, anno 1881, p. 1150, 1321, 1880, 1882, e t. XV, anno 1882, p. 631, 634, 1951, e *Ann. d. Chem.*, t. 224, pag. 313, p. 321; t. 225, p. 365; e t. 227, p. 207—C. Arnold. *Berichte d. D. chem. Gesellschaft*, t. XVI, anno 1883, p. 461 — E. Schulze e E. Steiger. *Zeitschr. für Phisiologische Chemie*, vol. XI, anno 1887, — E. Shulze ibidem p. 373.

Sul *Lupinus albus;* F. Sestini, *Laboratorio Chimico della Stazione di Roma;* e *Enc. Chim. Diz. Gen.*, vol. VII—P. Stefanelli, *Atti dei Georgofili,* 1867, nuova serie, t. XIV, Disp. 2—E. Taüber, (citato) — G. Campani, *Orosi*, Giornale di Chimica, Farmacia e Scienze affini, anno IV, 1881, n. 1 — C. Bettelli, *Bull. Scienze Mediche di Bologna*, Serie VI, vol. VII, anno 1881 — G. Campani e S. Grimaldi, *Boll. Cultori Scienze Mediche nella R. Accademia dei Fisiocritici in Siena*, anno V, 1887.

Sul *Lupinus coeruleus;* Settecast, *Enc. Chim. Compl. e Suppl*, vol. III—Taüber (citato).

Sul *Lupinus angustifolius;* Max *Hagen. Ann. der Chem.*, *t.* 230, p. 367 — Taüber (citato).

Sul *Lupinus cruikshanksii*, *L. polyphillus*, *L. termis*, *L. linifolius*, *L. hirsutus;* Taüber (citato).

Esponiamo adesso le ricerche da noi istituite sui semi del *Lupinus albus*, nelle quali, pei diversi trattamenti, abbiamo agito su circa 80 chilogrammi di semi.

Albumina Vegetale.

Questa fu isolata dai semi finamente contusi, per via di macerazione con acqua, operando nei mesi d'inverno, per evitare la putrefazione che tanto facilmente si svolge nei macerati del lupino. Il macerato ottenuto dopo 24 ore fu decantato e quindi ripetutamente filtrato per carta emporetica priva di amido; ottenuto così un liquido limpido, che non dava la reazione nè dell' amido, nè

Digitized by Google

dell'eritrodestrina, fu precipitato con acido acetico diluto ($^1/_8$) per separare la conglutina, della quale avevamo in altra ricerca riconosciuta la presenza. Il liquido di nuovo filtrato fu portato e mantenuto all' ebollizione fino a completa separazione dell' albumina coagulabile. Il precipitato fioccoso fu raccolto sopra un filtro, e lavato prima con acqua, poi con alcole e finalmente con etere: disseccato si presentava sotto forma di massa solida, bianca, inodora, insolubile nell'acqua fredda: con acqua bollente si coartava di più. Rispondeva ai reattivi ordinari dell'albumina, cioè al reattivo del Millon, all'acido nitrico, all'acido cloridrico, ed al solfato di rame e potassa.

Conglutina.

È stata questa separata secondo il metodo di Ritthausen (1) cioè tenendo in macerazione per 48 ore, in stagione invernale, i semi di lupino finamente contusi, con acqua contenente il 2 per % di idrato potassico; dopo di che per filtrazioni ripetute si è ottenuto un liquido, nel quale venne versata una soluzione di acido acetico, costituita di 1 parte di acido ed 8 parti di acqua, con che si ottenne un precipitato fioccoso, il quale fu raccolto sopra un filtro e quivi lavato con alcole a 50°; dipoi venne esaurito con alcole assoluto ed etere.

Il prodotto così ottenuto, dopo asciugamento, è solido, di colore giallastro, inodoro, poco solubile in acqua a temperatura ordinaria, molto solubile invece in quella bollente; col reattivo del Millon, cogli alcali e fosfati alcalini, cogli acidi acetico, solforico e cloridrico si comporta come, per il primo, ha fatto conoscere Ritthausen. La conglutina sciolta a freddo in acido acetico, diluto di 3 volte il suo volume di acqua, ha dato un liquido opalino, il quale sottoposto al polarimetro di Hoppe-Seyler, ha offerto il potere rotatorio di sinistra.

Sulla conglutina disseccata a temperatura ordinaria, dopo il trattamento etereo, abbiamo determinato la quantità dell'acqua di idratazione e le ceneri, ottenendo il resultato che appresso:

Acqua d'idratazione	4,7723	per %
Ceneri	0,9444	» »

Si nota che la quantità delle ceneri è minore di quella otte-

(1) *Iourn. prakt. Chem.*, t. CIII, p. 65, 193, 273.

Digitized by Google

nuta dal Ritthausen dal lupino giallo e dal lupino bleu, quantità che in questi oscilla fra 1,44 e 1,71 per %.

L'azoto da noi trovato nella conglutina ascende a 16,5 per % mentre Ritthausen nella conglutina del lupino bleu ha trovato azoto 16,65 per %, ed in quella del lupino giallo 18,40 per %.

La conglutina nel lupino bianco predomina notevolmente sulla albumina in esso contenuta.

β *Galattana.*

In uno speciale trattamento del seme del lupino bianco, si ebbe occasione di osservare, che il macerato acquoso spogliato dell'albumina e della conglutina spumeggiava collo sbattimento, di più deviava marcatamente a destra il raggio di luce polarizzata; quindi sorse il dubbio in noi che nel seme del lupino bianco esistesse anco una destrina e per conseguenza se ne intraprese la separazione.

A tal uopo si sottoposero in più volte 12 chilogrammi di lupini triturati con apposito frangi-semi, alla macerazione con conveniente quantità di acqua distillata; trascorse 48 ore si estrasse dalla massa il macerato, che venne filtrato e poscia precipitato con soluzione satura di acetato neutro di piombo; il liquido fu separato mediante filtrazione e poscia sottoposto ad una corrente di gas solfidrico, fino a completa precipitazione del piombo; mercè una nuova filtrazione si separò il liquido dal solfuro di piombo; essendo la massa liquida piuttosto abbondante si sottopose ad evaporazione, con che si ottenne anco la espulsione del gas solfidrico; eliminato questo si cessò l'evaporazione e si versò nel liquido una soluzione concentrata di tannino all'oggetto di precipitare la conglutina e gli alcaloidi: conseguito questo intento rimaneva nel liquido un eccesso di tannino che si tolse coll'addizione di quantità sufficiente di acetato neutro di piombo e nel liquido di nuovo filtrato si eliminò l'eccesso del sale di piombo mediante il gas solfidrico; anco a questo punto bisognò di nuovo fugare, dopo filtrazione, il gas solfidrico, rimasto nel liquido, mediante riscaldamento; essendo il liquido marcatamente acido si neutralizzò con soluzione diluta di soda caustica, quindi lo si evaporò fino quasi a consistenza siropposa, e poscia lo si versò in una massa conveniente di alcole a 95°. Con questo mezzo si ottenne un precipitato fioccoso, bianco che però col tempo si raccolse in fondo al vaso e nelle pareti sotto forma viscosa, appiccicaticcia, di colore gial-

Digitized by Google

lastro. Questo precipitato separato dall'alcole fu ridisciolto in acqua ed una porzione del soluto si cimentò con acido fosfotungstico il quale non diede luogo ad alcun intorbidamento, lo che escludeva secondo Steiger (1), la presenza di materie azotate; un altra porzione si sottopose al reattivo di Fehling a freddo, che non offrì traccia di riduzione del reattivo cuprico; conosciuto ciò si cercò di purificare la destrina del lupino bianco con ripetute soluzioni in acqua e successive precipitazioni con alcole a 95°; e così si giunse ad ottenere un precipitato bianco, fioccoso che separato dall'alcole e poi disseccato, in gran parte sotto la campana della macchina pneumatica e finalmente in stufa scaldata a + 50°, si potè ridurre in polvere, che si ebbe incolora e di un sapore debolmente dolciastro.

La materia ottenuta è igrometrica, solubilissima nell'acqua, un poco solubile nell'alcole diluto, insolubile nell'alcole assoluto e nell' etere. La soluzione acquosa non è colorata dalla tintura di iodo e possiede molte delle proprietà proprie alle comuni destrine.

Restava a conoscere il valore del potere destrogiro, ed il modo di comportarsi coll'acido nitrico, per potere stabilire se a qualcuna delle destrine fin qui note, si potesse questa riferire.

Per la ricerca di questo valore destrogiro ci siamo serviti di un polarimetro di Laurent grande modello, e di destrina colla maggiore accuratezza depurata e seccata, e si è trovato, sulla base di tre determinazioni assai concordanti, fatte su destrina proveniente da tre diverse preparazioni, che la destrina del lupino bianco ha un potere rotatorio $(\alpha)^d = + 139°,99$ mentre quello dato da Steiger (2) per la β Gallattana del Lupino luteuns è $(\alpha)^d = + 148°,75$.

Trattata una porzione della nostra destrina con acido azotico della densità 1,42 diluto colla metà del suo peso di acqua ed alla temperatura di + 50°, con il raffreddamento si depose dal liquido una materia bianca, polverulenta, cristallina, che ha offerto i caratteri chimici propri dell'acido mucico; ora siccome nessuna delle destrine antecedentemente conosciute con un trattamento analogo dà acido mucico, ma invece acido ossalico, così noi riportiamo questa destrina levata dal *Lupinus albus* alla specie, designata da Steiger col nome di β Galattana, sebbene il di lei potere rotatorio lo abbiamo trovato un poco inferiore e perciò allontanantesi

(1) *Zeitschrift fur Phisiologische Chemie*, vol. XI, anno 1887, p. 373.
(2) Loco citato.

Digitized by Google

sempre più dalle già note eritrodestrina ed acrodestrine, nelle quali esso oscilla fra + 150° e 218°. Abbiamo applicato il metodo di Steiger per ottenere la β Galattana dai semi del lupino bianco, ma nella rendita del prodotto ci si è mostrato inferiore al nostro fin qui descritto.

Acido Citrico.

Da un saggio preliminare si era pervenuti a conoscere, che nel macerato acquoso del seme di lupino bianco, sempre a reazione acida, vi esistevano gli acidi citrico, fosforico e probabilmente il malico, perciò noi trattammo diverse libbre di macerato acquoso spogliato di albumina e conglutina, col metodo indicato dal Post (1) per separare gli acidi organici non volatili, e così si venne ad ottenere il citrato di calcio, dal quale col mezzo dell'anidride carbonica e alcuna volta coll'acido solforico, si ebbe l'acido citrico libero in soluzione, che con conveniente evaporazione si è poi avuto in bei cristalli caratteristici.

Materia Grassa.

Il seme del lupino bianco contiene, relativamente, una buona quantità di materia grassa, che separata dagli altri materiali col mezzo dell'etere, si presenta in forma di un liquido denso, giallo, con odore, leggiero piuttosto grato. Questo però è materiale sul quale sono state già intraprese, da uno di noi, opportune ricerche, le quali ancora non sono arrivate al punto da potere definire la natura chimica della medesima.

Alcaloidi.

Secondo le ricerche di uno di noi (2) sembra certa l'esistenza nel *Lupinus albus* dell'alcoloide, oggi denominato Lupinidina. Bettelli vi avrebbe isolato la Lupinina; presentemente noi rinnoviamo le ricerche per stabilire quanti e quali sono gli alcoloidi contenuti nel seme del lupino bianco; e qui ci giova dichiarare che tutte quante le indagini da noi intraprese su i semi del *Lupinus al-*

(1) *Traité Complet d'Analyse Chimique*. 1884. Paris.

(2) G. Campani, *Orosi*. Giornale di Chimica, Farmacia ecc. Anno IV, 1881.

Digitized by Google

bus per conoscere quali altri materiali organici vi accompagnavano gli alcaloidi miravano sopratutto ad agevolarci la via per la separazione degli alcaloici stessi.

Vanillina.

Questa aldeide fu da noi ottenuta sul cadere dell'anno passato e ne rendemmo conto con una nota, pubblicata nel Bollettino dei Cultori delle Scienze Mediche in Siena sotto il titolo « *La Vanillina nei semi del Lupinus albus.* (1) ».

Ceneri.

Delle ceneri di questa specie di lupino si erano già occupati il Prof. Sestini ed il Prof. Stefanelli. Noi pure abbiamo determinata la loro quantità e la loro natura chimica; ma i nostri resultati nulla aggiungendo a quello che avevano già trovato i sunominati chimici, ci astegniamo da riferirli.

Invece pubblichiamo per ora i pochi dati, fin qui raccolti, sulla composizione quantitativa dei semi del lupino bianco.

Su 1000 parti di seme allo stato di secchezza naturale abbiamo trovato:

Acqua d'idratazione	133,44
Materiali organici	835,17
Ceneri	31,36
	1000,00

Azoto dei materiali organici 48,6 su 1000, quantità un poco inferiore a quelle trovate dai Prof. Sestini e Stefanelli, i quali certamente hanno operato sopra semi di lupini cresciuti in terreni, e forse in condizioni climatologiche, differenti.

Riassumendo intanto le nostre ricerche risulta che nei semi del *Lupinus albus* si contengono: Albumina vegetale, Conglutina, Galattana, Acido citrico, Materia grassa, Alcaloidi, Vanillina e Ceneri ricche di manganese e di fosfati.

Siena, Laboratorio chimico della R. Università.

(1) Vedi anche *Orosi*, Anno 1888, pag. 43.

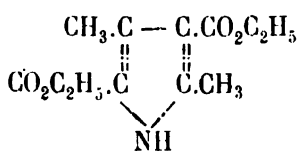
Digitized by Google

Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo assimmetrico;

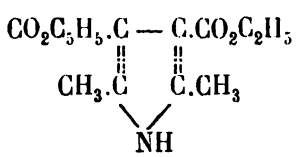
di G. MAGNANINI.

I Nota

Le isomerie nella serie del pirrolo sono state fino ad ora poco studiate, principalmente perchè i prodotti che si ottengono direttamente dal pirrolo per sostituzione contengono i radicali sostituiti quasi sempre nelle posizioni α ed α^1 (1). I derivati della serie β sono stati ottenuti sopratutto per sintesi; fra questi il più interessante, e quello inoltre che si può facilmente avere in quantità cospicua, è l'etere dell'acido dimetilpirroldicarbonico assimetrico:



che è stato ottenuto due anni or sono da Knorr (2), riducendo con acido acetico e polvere di zinco una mescolanza equimolecolare di etere acetoacetico ed etere nitrosoacetacetico. Questa combinazione presenta poi, per la storia generale dei derivati del pirrolo, un certo interesse anche perchè è una delle poche sostanze, nelle quali i quattro idrogeni metinici del pirrolo sono completamente sostituiti da radicali organici, e per di più l'assimmetria della formula di questa combinazione permette, nei derivati immediati della medesima, l'esistenza di un numero maggiore di isomeri, di quello che possa aver luogo per i derivati dell'etere dimetilpirroldicarbonico simmetrico:



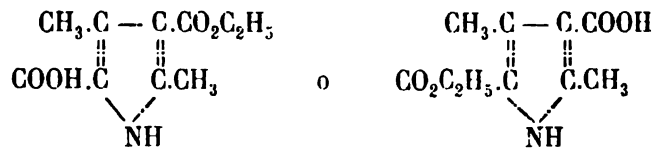
(1) Ultimamente Dennstedt e Zimmermann (Berl. Ber. XIX, 2189, 850) hanno ottenuto un etilpirrolo ed un isopropilpirrolo per condensazione del pirrolo colla paraldeide e coll'acetone in presenza di cloruro di zinco. Questi omopirroli contengono probabilmente il radicale alcoolico in posizione β.

(2) Liebig's Annalen 236, 318.

Digitized by Google

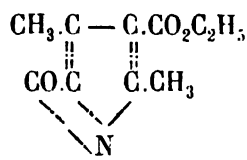
ottenuto da Knorr (1) dall'etere diacetilsuccinico per azione della ammoniaca.

Saponificando l'etere dell'acido dimetilpirroldicarbonico assimmetrico colla potassa alcolica si riesce a togliere facilmente alla combinazione un solo etile, e si ottiene l'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico, già descritto da Knorr, il quale non ha potuto determinare quale delle due formole:

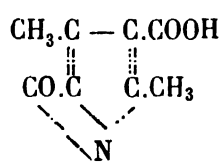


sia da attribuirsi alla sostanza da lui ottenuta.

Io non voglio qui esporre i motivi i quali mi hanno condotto a preferire la prima formula alla seconda; la descrizione dell' esperienze a ciò relative ed oramai condotte a termine, sarà oggetto di una prossima comunicazione; mi limiterò ad accennare che anche in questi acidi così complessi il carbossile in posizione α ha grande tendenza a dare origine a composti di forma anidridica, corrispondenti perfettamente alla pirocolla. La disidratazione dell'etere monometilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico avviene per semplice ebollizione colla anidride acetica e conduce ad una sostanza che fonde e 270°, che è poco solubile negli ordinarii solventi e che possiede senza dubbio la costituzione



La formazione di imminanidridi analoghe alla pirocolla sembra un fatto generale, proprio a tutti gli acidi pirrolcarbonici i quali contengono un carbossile in posizione α; io ho trovato che anche l'acido dimetilpirroldicarbonico può dare una imminanidride



(1) Loc. cit.

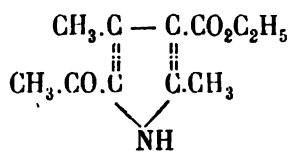
Digitized by Google

la quale è nello stesso tempo un acido pirrolcarbonico vero e proprio. L'acido dimetilpirrolmonocarbonico, il cui etere è stato ottenuto da Knorr (1) per eliminazione di anidride carbonica dall'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico, non dà una imminanidride, perchè contiene il carbossile nella posizione β.

Nella presente comunicazione dò la descrizione di alcune sostanze le quali contengono un acetile nella loro molecola e sono nello stesso tempo derivati del dimetilpirrolo assimmetrico.

ETERE ACETILDIMETILPIRROLMONOCARBONICO

Come ho accennato l'anidride acetica, alla temperatura di ebollizione, agisce sull'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico assimmetrico come disidratante e si ottiene la imminanidride. In modo completamente diverso però procede la reazione se si fa agire la anidride acetica alla temperatura di 200°, alla quale la sostanza perde anidride carbonica; in queste condizioni l'acetile si sostituisce al carbossile e si ottiene l'etere dell'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico, al quale spetta per conseguenza la costituzione:



Allo scopo di ottenere quantità rilevanti dell'etere monometilico di Knorr io ho impiegato 30 gr. di etere dietilico per volta, facendo bollire in un apparecchio a ricadere con una soluzione di 25 gr. di potassa in 240 cc. di alcool. Dopo circa un'ora di ebollizione la soluzione alcoolica non precipita più per aggiunta di acqua, si diluisce e si precipita a porzioni per volta l' etere acido con acido cloridrico, meglio ancora con acido acetico; è utile riscaldare dolcemente la soluzione alcalina prima di precipitarla, affinchè il precipitato si riunisca, ma bisogna raffreddare e filtrare rapidamente perchè la sostanza è alterabile e si arrossa in poco tempo. Da 30 gr. di etere dietilico si ottengono 25-26 gr. di etere monoetilico.

20 gr. dell'etere monoetilico divisi in 4 porzioni vengono riscaldati con 5 volte il proprio peso di anidride acetica in tubi chiusi alla temperatura di 200-205°, per 5-6 ore. Aprendo i tubi si nota

(1) Loc. cit.

Digitized by Google

una pressione abbastanza forte dovuta ad anidride carbonica, ed il contenuto dei medesimi è formato da un liquido nero che si versa nell' acqua. Precipita una resina che si estrae replicatamente con acqua bollente, la quale abbandona per raffreddamento l'etere acetildimetilpirrolmonocarbonico sotto forma di aghi lunghi filiformi che si fanno ricristallizzare dall'acqua bollente. Il rendimento dipende sopratutto dal numero delle volte , e dalla cura impigeta nelle estrazioni della resina. Queste estrazioni si fanno comodamente in una capsula di porcellana disaggregando di tanto intanto la materia con alcool bollente. Da 20 gr. di etere-acido si ottengono in media 9-10 gr. di etere acetildimetilpirrolmonocarbonico. La sostanza venne purificata ulteriormente, cristallizzandola parecchie volte dall'alcool un poco diluito. L'analisi dette numeri concordanti colla formola:

$$C_{11}H_{15}NO_3$$

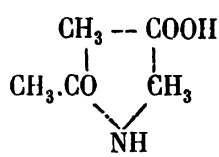
Gr. 0,2702 di sostanza dettero gr. 0,6236 di CO_2 e gr. 0,1765 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{15}NO_3$
C	62,94	63,15
H	7,25	7,17

L'etere acetildimetilpirrolmonocarbonico , cristallizzato dall'acqua bollente, si presenta sotto forma di aghi filiformi , leggerissimi, i quali conservano per lo più una lieve tinta giallastra e fondono a 142-143° in un liquido incoloro. È una sostanza abbastanza solubile nell'acqua bollente, pochissimo solubile nella fredda, molto solubile nell' alcool anche a freddo , nell' etere , nell' acido acetico, nell'etere acetico, nel benzolo , solubilissima nel cloroformio e nell'acetone, e mediocremente solubile nell'etere di petrolio. Bollita in soluzione alcalina viene saponificata assai facilmente.

ACIDO ACETILDIMETILPIRROLMONOCARBONICO



Si forma nella saponificazione dell' etere corrispondente con una soluzione acquosa di potassa. Si fanno bollire 5 gr. di etere acetildimetilpirrolmonocarbonico con una soluzione di 12 gr. di po-

Digitized by Google

tassa in 200 cc. di acqua. Dopo circa una mezz'ora di ebollizione la saponificazione è completa e non cristallizza più nulla per raffreddamento. L'acido venne precipitato con acido acetico dalla soluzione alcalina, lavato con acqua, cristallizzato dall'acido acetico e dall'alcool ed analizzato.

L'analisi diede numeri concordanti colla formola:

$$C_9H_{11}NO_3$$

Gr. 0,2971 di sostanza dettero gr. 0,6511 di CO_2 e gr. 0,1696 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,76	59,66
H	6,34	6,06

L'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico è una sostanza la quale si avvicina nelle sue proprietà generali a quelle degli altri acidi pirrolcarbanici, rispetto ai quali però possiede una stabilità alquanto maggiore, dovuta certamente alla presenza dell'acetile nella molecola. Ciò non pertanto l'acido acetilmetilpirrolmonocarbonico viene alterato per contatto prolungato cogli acidi minerali , e riscaldato in un tubicino chiuso ad una estremità fonde a 152-158° (incostante) decomponendosi completamente in anidride carbonica ed in acetildimetilpirrolo che sublima in aghi lunghi. Nel vuoto della pompa a mercurio, l'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico sublima inalterato. La sostanza è quasi insolubile nell'acqua anche a caldo, quasi insolubile nell'alcool freddo , non molto solubile nel caldo, dal quale cristallizza in mammelloni; pochissimo solubile nell'etere, cloroformio, etere petrolico, benzolo, etere acetico, e poco solubile anche nell'acetone; molto solubile nell'acido acetico a caldo e poco a freddo. Da una soluzione acetica satura a freddo si separano per svaporamento degli aghi rettilinei molto allungati e splendenti.

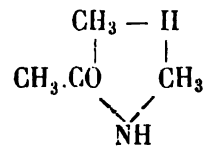
Una soluzione ammoniacale neutra dell'acido, abbastanza diluita, dà coi sali metallici le seguenti reazioni:
con *acetato di piombo* un precipitato bianco solubile in un eccesso del reattivo, con *acetato di rame* un precipitato verde solubile in un eccesso del reattivo, con *cloruro ferrico* un precipitato rosso-giallastro insolubile in un eccesso del reattivo, con *cloruro di cobalto* un precipitato leggermente roseo insolubile in un eccesso del reattivo, *con cloruro mercurico* un precipitato bianco insolubile in un eccesso del reattivo.

L'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico riscaldato con isatina

Digitized by Google

ed acido solforico concentrato dà origine ad una colorazione verde.

ACETILMETILPIRROLO



Questa bellissima sostanza, che è un omologo del pirrilmetilchetone, si forma allorquando l'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico viene distillato a secco, a pressione ordinaria.

Per preparare l'acetildimetilpirrolo si eseguisce nel miglior modo l'operazione, introducendo l'acido acetildimetilpirrolmonocarbonico, ben secco, in una stortina senza tubulatura e riscaldando in un bagno di lega metallica sopra 200°. L' acido fonde, e dalla massa fusa si sprigiona l'anidride carbonica uniformemente, mentre sul collo della storta si condensa l' acetildimetilpirrolo, sotto forma di aghi, i quali raggiungono anche la lunghezza di 2 o 3 centimetri. È conveniente che la decomposizione si compia adagio, ed a questo scopo non si deve spingere troppo alta la temperatura del bagno metallico; in fine della operazione rimane nella storta un piccolo residuo carbonioso. L'acetildimetilpirrolo greggio si scioglie in acqua bollente, aggiungendo alcune gocce di una soluzione di carbonato sodico fino a reazione alcalina; per raffreddamento la sostanza si separa sotto forma di pagliette e prismi mescolati, che vennero fatti cristallizzare prima dell'alcool diluito e poi dell'etere petrolico bollente; fondono costantemente a 122-123° e sottoposti alla analisi hanno dato il seguente risultato:

Gr. 0,2788 di sostanza dettero gr. 0,7210 di CO_2 e gr. 0,2102 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NO$
C	70,52	70,07
H	8,35	8,02

L'acetildimetilpirrolo è una sostanza abbastanza solubile nell'acqua bollente, meno solubile nella fredda, dalla quale soluzione si può estrarre con etere; è molto solubile nell'alcool, nel benzolo, nell'acido acetico anche a freddo, nell'etere acetico e nel cloroformio, e poco solubile a freddo nell'etere del petrolio ma più solubile invece a caldo. La sostanza sublima già a 100° in aghetti pic-

Digitized by Google

colissimi, è molto volatile in corrente di vapore, e possiede un odore aggradevole che ricorda quello del pirrilmetilchetone. L'acetildimetilpirrolo fatto bollire con una soluzione concentrata di potassa, anche per qualche ora, non viene sensibilmente decomposto; questa sua stabilità ne dimostra la natura chetonica; invero esso forma facilmente colla fenilidrazina l'idrazone corrispondente, e la sua soluzione acquosa trattata con una soluzione di nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca, dà luogo ad un precipitato biancastro, che senza dubbio è il composto argentico, il quale però non è stabile e si riduce prontamente diventando nero. Bollendo l' acetildimetilpirrolo con acido cloridrico concentrato, si ottiene aggiungendo acqua, una soluzione gialla, la quale contiene in gran copia il dimetilpirrolo. Questa decomposizione coll'acido cloridrico si avverte meglio col dimetilacetilpirrolo di quello che coll'α-acetilpirrolo, evidentemente per la maggiore resistenza che gli omopirroli offrono agli acidi minerali.

Abbandonando delle soluzioni sature a freddo di acetildimetilpirrolo nell'etere petrolico alla evaporazione, si ottengono dei cristalli abbastanza sviluppati. Il Dr. G. B. Negri, che li ha studiati cristallograficamente, mi comunica cortesemente quanto segue:

Sistema cristallino monoclino

Costanti $\begin{cases} \beta = 78°,16' \\ a : b : = 0,402155 : 1 : 0,84693 \end{cases}$

Forme osservate (110), (120), (011), (023).

Combinazioni: (110) (011)
(110) (120) (011)
(110) (120) (011) (023)

angoli	calcolati	misurati	limiti	n
011 : 0$\bar{1}$1	*	79°,20'	78°,24'—80°,14	5
110 : 1$\bar{1}$0	*	42 ,59	42 ,41 —43 ,06	13
110 : 011	*	67 ,42	67 ,11 —68	10
110 : 120	16°,44'	16 ,45	16 ,17 —17,15	15
$\bar{1}$10 : 011	84 ,56	85 ,25	85 ,02 —85 ,57	8
120 : 011	58 ,48 $^1/_2$	58 ,35	58 ,32 —58 ,40	3
$\bar{1}$20 : 011	74 ,13	74 ,37	—	1
023 : 0$\bar{1}$1	68 ,36	68 ,54	—	1
$\bar{1}$10 : 023	89 ,20	88 ,45	—	1

I cristalli sono piccoli, allungati sempre secondo l'asse z; assumono un aspetto alquanto tabulare quando predominano due delle facce di (110), che è sempre presente. Della forme (120) di sovente

Digitized by Google

con faccie strettissime si vedono in generale due facce soltanto parallele. Le (110) (120) vanno caratterizzate per essere quasi costantemente striate, parallelamente a *z*.

La forma (011) offre facce poco estese, alquanto corrose e sovente arrotondate, le quali danno perciò misure mal sicure come si vede dai limiti molto lontani nell' angolo 011 : $0\bar{1}1$. Una sola volta ho riscontrato in zona con 011 : $0\bar{1}1$ una sola faccia di (023), ma sufficientemente estesa, riflettente imagine semplice. Fra parecchi cristalli misurati un solo (110) (110) (011) (120) si prestò ad essere misurato quasi completamente e credo bene riportarne i risultati ottenuti.

angoli	misurati	medie	n
110 : $1\bar{1}0$	42°,54	42°,41′—43°,06′	2
120 : 110	17	16 ,45 —17 ,14	2
120 : $\bar{1}10$	120 ,5 $^1/_2$	120 , 6 —120,5	2
120 : 011	58 ,32 $^1/_2$	58 ,32 —58 ,33	2
110 : 011	67 ,18	66 ,56 —67 ,45	5
110 : $0\bar{1}1$	85 ,22	85 ,02 —85 ,67	5
011 : $0\bar{1}1$	80 ,14		1
$\bar{1}20$: 011	75	(approssimativamente)	1

I cristallini non si prestano allo studio ottico. Sulle facce di (110) si osserva l'estinzione quasi parallela a *z* e su una lamina prossimamente parallela a (010) un angolo di estinzione di 12° circa con *z*.

Messi a confronto questi risultati cristallografici del dimetilacetilpirrolo con quelli ottenuti da La Valle dallo studio del pseudoacetilpirrolo, non ho potuto riscontrare analogia cristallografica di sorta fra le due sostanze, nè rispetto all'abito dei cristalli, nè rispetto ai valori angolari.

Devo rilevare però che l'angolo β da me calcolato si avvicina al β misurato dal La Valle; e per chi volesse trovare accordo morfotropico fra le due sostanze, dando alla forma (110) il simbolo (210) e moltiplicando *a* e *c* del dimetilacetilpirrolo rispettivamente per $^{18}/_5$, si avrebbero delle costanti vicine a quelle del pseudoacetilpirrolo.

Padova. Istituto Chimico, 17 giugno 1888.

Digitized by Google

Studi sui pirroli terziari

nota I. di G. DE VARDA.

Allo scopo di studiare il comportamento chimico del pirrolo, quando l'idrogeno imminico non è più libero, ma è sostituito da un radicale alcoolico, ho intrapreso una serie d'esperienze, di cui pubblico ora una prima parte.

Il punto di partenza è stato l' n- metilpirrolo e più specialmente il suo derivato acetilico, scoperto alcuni anni fa da Ciamician e Dennstedt.

Il primo compito era quello di studiare i prodotti d' ossidazione dell'n-metil-c-acetilpirrolo e di compararli con quelli ottenuti dall'α-acetilpirrolo e di stabilire poi la posizione dell'acetile, onde vedere se anche nei pirroli terziarii la sostituzione avviene di preferenza nella posizione α.

I. OSSIDAZIONE DELL'N-METIL-C-ACETILPIRROLO

L'ossidazione dell'n-metil-c-acetilpirrolo venne fatta con permanganato potassico, seguendo le norme con cui è stato preparato l'acido pirrilgliossilico (1).

Presi gr. 5 del suaccennato composto pirrolico, gr. 500 d'acqua ed una piccola quantità d'idrato potassico; riscaldato il tutto leggermente aggiunsi a poco una soluzione calda di gr. 15,50 di permanganato potassico (un po' meno del calcolato per avere l'acido metilpirrolgliossilico) in gr. 500 d'acqua. L'ossidazione avviene prontamente e per compierla mantenni il tutto per qualche tempo in ebollizione; distillai indi in una corrente di vapor acqueo, ed il liquido così liberato dalla piccola parte del metilacetilpirrolo non ossidata , venne filtrato e concentrato a b. m. La soluzione alcalina colorata in giallo, venne acidificata con acido solforico diluito, ed estratto subito con etere il nuovo acido, che però non è molto solubile in questo solvente. La soluzione eterea lascia indietro per svaporamento una massa cristallina colorata in giallo , che venne purificata facendola cristallizzare più volte dal benzolo bollente, scolorando in principio con nero animale.

(1) Ciamician e Dennstedt. Gazz. XIII, p. 455.

Digitized by Google

Il rendimento di prodotto greggio ascende a 50 % del metilacetilpirrolo impiegato.

Il nuovo acido si presenta in cristalli aghiformi d' un color giallo paglierino, che fondono fra 141° e 142°,5 in un liquido nero e non contengono acqua di cristallizzazione Sono poco solubili nell'acqua, nel benzolo, meno nell'etere, si sciolgono facilmente nel carbonato di potassio con sviluppo d'acido carbonico; riscaldati in un tubetto si scompongono emettendo in sul principio vapori d'n-metilpirrolo, poi un odore marcatissimo di mandorle amare.

I risultati dell'analisi dimostrano, che il nuovo composto è l'*acido n-metilpirrilgliossilico* della formola $C_4H_3(CO.COOH)NCH_3$

Gr. 0,2542 dettero gr. 0,5130 di CO_2 e gr. 0,1059 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_7O_3N$
C	55,04	54,90
H	4,63	4,57

Il *sale argentico* ($C_7H_6O_3NAg$) si ottiene trattando una soluzione acquosa dell'acido, neutralizzata con ammoniaca, con una soluzione acquosa concentrata di nitrato d'argento in piccolissimo eccesso.

	trovato	calcolato per $C_7H_6O_3NAg$
Ag	41,30	41,26

Ho tentato d'ottenere dall'acido or descritto l'*aldeide n-metilcarbopirrolica* per eliminazione d'acido carbonico. È noto che in questo modo si può ottenere l' aldeide tiofenica dall' acido tienilgliossilico, e la stabilità dell'acido n-metilpirrolgliossilico, maggiore di quella dell'acido pirrilgliossilico, faceva sperare che la reazione avvenisse nel modo desiderato. Però abbenchè distillando l' acido in questione si formino, assieme al metilpirrolo, piccole quantità d'una materia d'odore aldeidico, che potrebbe essere il composto cercato, pure la scomposizione non avviene in modo da invitare ad ulteriori esperienze in questo senso.

Anche la distillazione dei sali dell'acido metilpirrolgliossilico non dette risultati migliori.

Tentai in fine d'ottenere dall'acido chetonico, da me preparato, l'acido carbossilico corrispondente, ma l'acido n-metilpirrolgliossilico non dà per fusione con potassa l'*acido n-metilcarbopirrolico*, come del resto non si può ottenere l' acido carbopirrolico dal pirrilgliossilico.

Digitized by Google

Per determinare la posizione dell'acetile o rispettivamente del residuo gliossilico nel-n-metilacetilpirrolo e nell' acido n-metilpirrilgliossilico, ho seguito il metodo col quale Ciamician e Silber (1) hanno determinato la posizione dei radicali in vari derivati del pirrolo. Nel mio caso se il radicale si trova in posizione α si deve ottenere dai composti bromurati, per ossidazione con acido nitrico, l'*imide metilbibromomaleica*.

Per accertarmi che anche i pirroli terziari bromurati si comportano in questa reazione in modo analogo ai composti corrispondenti del pirrolo, io ho, prima di tutto, tentato di trasformare il tetrabromometilpirrolo in metilimide bibromomaleica, per azione dell'acido nitrico fumante. La reazione avviene realmente in modo del tutto comparabile alla trasformazione del tetrabromopirrolo in bibromomaleinimide, e nel seguente capitolo dò la descrizione delle rispettive esperienze.

II. TRASFORMAZIONE DEL TETRABROMO-N-METILPIRROLO IN BIBROMOMETILMALEINIMIDE.

Il tetrabromopirrolo preparato da Hepp (2), dà facilmente il derivato metilico, trattando la sua soluzione nell' alcool metilico con la quantità necessaria di potassa e ioduro di metile. La reazione si compie già a temperatura ordinaria abbandonando il miscuglio per 12 ore in un vaso chiuso. Si formano lunghi cristalli, aghiformi, bruno-scuri, che separati per decantazione dal liquido alcalino, vennero ripresi con acqua e raccolti sopra un filtro. Il composto ottenuto venne fatto cristallizzare dall'etere petrolico bollente, aggiungendo nero animale.

Per raffreddamento si separano lunghi aghi senza colore, che fondono a 154-155° in un liquido azzurro intenso.

All'analisi dettero numeri che corrispondono a quelli richiesti dall'*n-metiltetrabromopirrolo* $C_4Br_4N(CH_3)$.

Gr. 0,2856 dettero gr. 0,5390 di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_3Br_4N$
Br	80,31	80,55

Il tetrabromometilpirrolo è insolubile nell'acqua, molto solubile nell'alcool e poco nell'etere petrolico anche bollente.

(1) Gazz. ch. **17**, 262, 269.
(2) Kalle u. C° Berl. Berl. **20**, 123 P.

Digitized by Google

La trasformazione del tetrabromometilpirrolo in bibromometilmaleinimide si compie facilmente per azione dell'acido nitrico fumante.

A tre parti d'acido nitrico fumante, raffreddato con neve, aggiunsi a poco a poco una parte di metiltetrabromopirrolo; la reazione è viva ed il composto bromurato si scioglie prontamente nell'acido. Versando la soluzione nitrica in circa dieci volte il suo peso d'acqua, si forma un precipitato bianco e cristallino, che viene filtrato e cristallizzato più volte dall'acqua bollente.

Per raffreddamento si separano lunghi aghi leggermente colorati in giallo, che fondono a 121°. Il rendimento ascende a circa un quarto del metiltetrabromopirrolo impiegato.

Il composto così ottenuto è

la *bibromometilmaleinimide* $C_4Br_2O_2N(CH_3)$

come lo dimostra la seguente analisi:

I. gr. 0,3748 dettero gr. 0,3072 di CO_2 e gr. 0,0460 di H_2O.

II. gr. 0,2329 dettero gr. 0,3245 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_5H_3O_2Br_2N$
	I	II	
C	22,35	—	22,34
H	1,36	—	1,11
Br	—	59,29	59,40

È poco solubile nell'acqua ed abbastanza solubile nell'etere; è volatile col vapor acqueo ed i suoi vapori hanno un odore piccantissimo e sono molto irritanti. Con l'acido solforico concentrato a freddo non si altera, a caldo si scioglie assumendo prima un color violetto spurio e poi giallo; per addizione d'acqua si separano dei cristalli biancastri.

Ottenuta nel modo anzidetto la bibromometilmaleinimide, ho tentato, seguendo il metodo di Ciamician e Silber, di trasformare in questa sostanza l'acido n-metilpirrilgliossilico dopo averlo bromurato.

Dico subito che quest' acido per azione del bromo anche in eccesso, tanto in soluzione acquosa, che acetica, non mi ha dato fin'ora il composto completamente bromurato, ma bensì l'acido n-metilbibromopirrilgliossilico. Questo fatto è interessante, perchè ordinariamente i derivati del pirrolo tendono a dare con gli alogeni i derivati completamente sostituiti.

L'*acido n-metilbibromopirrilgliossilico* $C_4Br_2H(CO.COOH)NCH_3$

Digitized by Google

si ottiene o trattando con vapori di bromo la soluzione acquosa dell'acido n-metilpirrilgliossilico, oppure, meglio ancora, facendo agire il bromo sulla sua soluzione acetica.

Ad una soluzione fatta a caldo del composto in dodici parti d'acido acetico glaciale, venne aggiunta la quantità di bromo corrispondente a tre molecole per una di acido, nelle proporzioni dunque per ottenere un composto tribromurato. Il bromo viene assorbito in parte dalla soluzione, con sviluppo di colore e svolgimento di acido bromidrico, e dopo poco tempo incomincia a separarsi un composto bianco e cristallino. Tutto il prodotto venne trattato con acqua ed anidride solforosa per eliminare il bromo rimasto in eccesso. Si forma in questo modo un precipitato cristallino, che viene filtrato e seccato nel vuoto sull'acido solforico.

Il nuovo acido, che è bianco appena separato dall'acqua, prende dopo qualche tempo un color giallo, che non perde anche dopo una serie di cristallizzazioni dal benzolo. Da questo solvente si separa in forma di cristallini gialli che fondono costantemente a 160°, decomponendosi in una massa nera e voluminosa.

L'analisi dette numeri che concordano abbastanza bene con quelli richiesti dalla formola $C_4Br_2H(CO.COOH)NCH_3$.

Gr. 0,2010 dettero gr. 0,2448 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5Br_2NO_3$	e $C_7H_4Br_3NO_2$
Br	51,82	51,37	31,46

I numeri come si vede, non lasciano alcun dubbio sulla composizione della sostanza fus. a 160°, abbenchè il leggiero eccesso di bromo trovato, accenni forse alla presenza di piccole tracce di un composto più bromurato.

L'acido n-metilbibromopirrilgliossilico è poco solubile nell'acqua ed abbastanza solubile nel benzolo e nell'etere. Con gli alcali concentrati si trasforma subito in una materia bianca, che è solubile nell'acqua. È probabile perció che i sali alcalini di quest'acido sieno poco solubili nelle soluzioni concentrate degli idrati e dei carbonati alcalini,

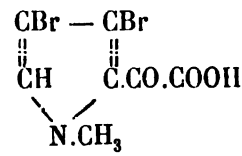
L'acido n-metilbibromopirrilgliossilico si scioglie abbastanza difficilmente nell'acido nitrico fumante raffreddato a — 10°. Se si tratta con acqua la soluzione nitrica fatta a freddo, si ottiene assieme ad una materia oleosa, che è probabilmente un nitro-com-

Digitized by Google

posto, una sostanza cristallina estraibile con etere. A temperatura ordinaria non si ottiene coll'acido nitrico, che quest'ultima sostanza.

Probabilmente questo composto cristallino è la metilimide bibromomaleica, sebbene la quantità, che ho ottenuta fin' ora, non m'abbia permesso di costatarne col rigore necessario l'identità.

Se il composto in questione è realmente, come io lo credo, la metilbibromomaleinimide, l'acido n-metilbibromopirrilgliossilico non può averere altra costituzione che la seguente.



Padova, Istituto Chimico, 17 giugno 1888.

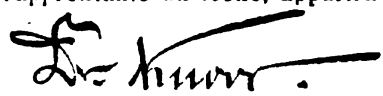
Digitized by Google

Digitized by Google

AVVISO

Si avvertono i signori Medici e Farmacisti che i sottoscritti, gli unici fabbricanti della brevettata ANTIPIRINA del DR. KNORR, fecero applicare sulle etichette delle scatole d'ANTIPIRINA del DR. KNORR, un fac-simile delle firma dell'inventore Dr. *Knorr*.

Su ciascuna ettichetta portante la nostra marca di fabbrica debitamente registrata e rappresentante un leone, apparirà la seguente firma:



stampata in rosso attraverso il leone.

Soltanto l'ANTIPIRINA del Dr. *Knorr* ha servito agli esperimenti dei medici i cui risultati furono pubblicati.

Si prega quindi di diffidare delle contraffazioni, tanto per la vendita, quanto per l'uso personale, e ciò non solamente per non incorrere in cause giudiziarie, ma altresì in vista degli effetti nocivi alla salute.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(Germania) **a Hocchst s/ Meno**

SOCIETÀ DI NEWPORT

per la fabbricazione

DELL'ALUMINIO ED ACCIAJO FUSO

Newport, Kentucky, U. S. A

FABBRICANTI DI

ACCIAJO FUSO ALUMINO A FUOCO APERTO

Lamiere per caldaie, fasciame di bastimenti e per serbatoj; masse tonde, piane e cilindriche, acciajo a T e verghe per tram, acciajo a I per travi, canali, angoli ed a T; fusioni per vagoni, locomotive, macchine e per cannoni fino a 12 tonnellate.

Specialisti ed appaltatori per la erezione di fonderie di Aluminio e raffinerie, producendo Aluminio puro colla nostra nuova sostituzione, processo continuo senza sodio. Un impianto della capacità da 5 a 25 tonnellate al giorno, con fornace di acciajo con rivestimento ad acqua, Condensatore, Convertitori etc., tutto completo e provato prima di lasciare il nostro Stabilimento. Impianto da 5 tonnellate, caricato sui vapori, Cincinnati, Ohio, S5.750,00. 10 per cento. Fusioni in Acciajo Aluminio, masse tonde, piane o cilindriche, S25.00 per 100 libbre. Ordinazioni per fusioni in Aluminio di qualunque grandezza fino al peso di 2 tonnellate riceveranno pronta attenzione

Stabilimento per provare, fondere e raffinare in opera a Newport, Ky, fino dal 1875. Cinque impianti di 5 a 25 tonnellate di capacità, in opera e di buona riuscita.

Uffici succursali

Bank of Commerce Bldg, St. Louis, Mo.	Mason Bldg. Boston, Mass.
Howe Insurance Bldg. Chicago, Ill.	Tribune Bldg., New York.
Chamber of Commerce Bldg., Pittsburg Pa.	Bank of Commerce Bldg., San Francisco, Cal.

MANUEL-AGENDA

des fabricants de Sucre et des Distillateurs

DI CH. GALLOIS E F. DUPONT.

Parigi, Via Maubeuge N. 81 e Via de Dunkerque N. 24

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO IX.

MAR 11 1889

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

A. PIUTTI—*Sintesi e costituzione delle asparagine* . . 457

F. GOLDSCHMIDT ED E. MOLINARI—*La costituzione dei diazoammidocomposti*. . . . 485

Pag

A. OGLIALORO E G. CANNONE—*Sull' acido ortocresolglicolico* 511

G. MAZZARA—*Sul bromotimol e sopra alcuni suoi derivati*. 514

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. E. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 15 gennaro 1888

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
MAR 11 1889
LIBRARY

Sintesi e costituzione delle asparagine;

di A. PIUTTI.

I.

Nel mio lavoro sulla sintesi dell' acido aspartico (1) mostrai che, riducendo mediante l'amalgama di sodio, l'ossima dell' etere ossalacetico (ottenuta trattando con cloridrato di idrossilamina il prodotto della concatenazione degli eteri acetico ed ossalico con il sodio) si forma aspartato sodico secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 4H + 2NaOH = \begin{array}{l} COONa \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONa \end{array} + 2C_2H_5OH + H_2O$$

Nel ricercare le migliori condizioni in cui avveniva tale riduzione, avvertii sin d'allora che il gruppo ossimmidico si idrogenava prima che si staccassero tutti e due gli etili dell'ossima, e che quindi la formazione dell'acido aspartico era preceduta da quella dei suoi eteri. Mi proposi perciò di isolarli e di servirmi di essi non solo per produrre le asparagine, ma anche per determinare, se era possibile, la costituzione, sino ad oggi non bene accertata, di queste sostanze.

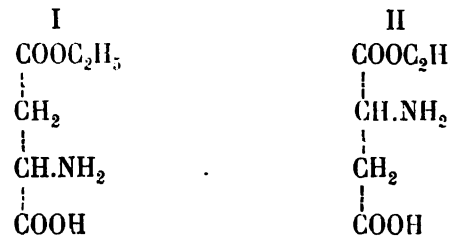
Le prove ulteriori non mi diedero da principio buoni risultati, nè migliore fortuna ebbero i molti tentativi fatti per risolvere la questione concatenando, mediante il sodio o l'etilato sodico, gli eteri ossalico, ossammico e fenilossammico con etere acetico, acetamide ed acetanilide.

Più tardi però, studiando sistematicamente e con quantità mag-

(1) Rend. Accad. Lincei, vol. III, 2° sem., p. 300.—Gazz. Ch. t. XVII, pag. 519.

Digitized by Google

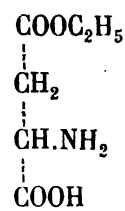
giori la riduzione dell'ossima dell' etere ossalacetico , sono pervenuto a separare i due aspartati monoetilici previsti dalla teoria:



Il I di quasti eteri amidato diede due asparagine rotatorie identiche alle naturali; il II invece fornì la specie inattiva, chimicamente isomerica con esse, e sino ad oggi sconosciuta.

Per maggior chiarezza descriverò in questa nota prima il modo di preparazione e le proprietà degli eteri aspartici e dei loro derivati, quindi esporrò i fatti che m'indussero ad adottare le formole di costituzione da me adoperate:

β-*Aspartato monoetilico*



Preparazione. A 5 gr. di ossima dietilossalacetica, in 50 gr. di acqua , si aggiunge la quantità di alcool necessaria per avere una soluzione limpida. Questa si acidula poscia con acido acetico e a poco a poco si addiziona con un peso sei volte maggiore di amalgama di sodio al 5 per $^0/_0$ ridotta in piccoli frammenti. Bisogna aver cura che il liquido durante l' idrogenazione rimanga sempre acido e non si scaldi in modo, che una parte dell'aspartato etilico si trasformi in acido aspartico.

Il liquido proveniente da diverse riduzioni si decanta dal mercurio, si filtra e si addiziona con una soluzione di acetato di rame in quantità eguale alla metà del peso dell'ossima), indi si divide in diversi cristallizzatori e si rilascia in riposo.

Dal liquido verde, concentrato per evaporazione spontanea, si depone il sale di rame del β-aspartato monoetilico sotto forma di mammelloni azzurro-cupi o di pellicole più chiare, untuose, che

Digitized by Google

galleggiano senza essere bagnate. Dopo tre o quattro settimane il sale viene raccolto, lavato e cristallizzato un paio di volte dall'acqua bollente.

Esso è anidro. La determinazione del rame venne eseguita allo stato di solfuro, col metodo di Rose, per non distruggere la sostanza organica.

Gr. 1,598 diedero gr. 0,3313 di Cu_2S corrispondenti a gr. 0,2645 di Cu.

Ossia in 100 qarti :

	Travato	Calcolato per $(C_6H_{10}NO_4)_2Cu$
Cu	16,55	16,49

Da questo sale sramato, a freddo con idrogeno solforato, si ottiene una soluzione che, concentra a b. m. e lasciata in riposo sull'acido solforico, si rapprende in una massa di cristalli che si purificano decolorando con carbone animale la loro soluzione acquosa, a cui si aggiunge poi l'alcool sufficiente a produrre un principio di precipitazione. Col riposo l'etere cristallizza in laminette fusibili dai 200° ai 200° con scomposizione.

É anidro. All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,245 fornirono gr. 0, 4016 di CO_2 e gr. 0,153 di H_2O.

II. Gr. 0,198 diedero c.c. 15,4 di azoto a 24° e 746 mm. ossia a 0° e 760 mm. cc. 13.9=gr. 0,01746 di azoto.

Ossia in 100 parti :

	Trovato		Calcolato per $C_6H_{11}NO_4$
	I	II	
C	44,76	—	44,72
H	6,93	–	6,83
N	—	8,81	8.61

Le acque madri della sostanza analizzata contengono lo stesso etere fusibile verso 200°, il quale ora cristallizza in laminette, ora in aghi setacei a seconda del suo grado di purezza e della varia proporzione con cui stanno fra loro l'acqua e l'alcool. Le ultime acque madri alquanto colorate contengono acido aspartico inattivo, formato senza dubbio nella lavorazione.

Lasciando ancora in riposo i liquidi dai quali si ottenne l'etilaspartato di rame greggio, se ne ricava quasi sempre una nuova quantità. In un'operazione ben condotta si può trasformare il quarto circa dell'ossima in aspartato monoetilico.

Tanto per la solubilità nei solventi, come per altri caratteri

Digitized by Google

(forma cristallina, sapore, trasformazione cogli acidi o cogli alcali in acido aspartico inattivo, punto di fusione del cloridrato, sale di rame ecc.) questo etere è perfettamente identico all'aspartato monoetilico, da me già ottenuto nella eterificazione dell'acido aspartico proveniente dalle asparagine naturali, e, come questo, dà nell'amidazione le asparagine.

Infatti scaldato per qualche ora a circa 90° in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica e lasciato quindi a sè per 5 o 6 giorni, esso fornisce un deposito cristallino, che separato dalla saluzione alcoolica e cristallizzato più volte nell'acqua, presenta tutti i caratteri delle asparagine naturali.

Per riconoscere e separare le due specie, cristallizzai il prodotto di tre successive amidazioni in modo da riunire tutta la sostanza in pochi cristalli; alcuni dei quali, esaminati dal Dr. L. Brugnatelli, mostrarono le forme già descritte delle asparagine e presentarono solo nella zona dei prismi un numero minore di facce.

Le asparagine sintetiche, così ottenute, si distinguono fra di loro, come le naturali, oltre che per la diversa emiedria e l'opposto potere rotatorio, anche per il sapore, che nella specie sinistrogira è insipido, mentre nella destrogira è dolce.

α-Aspartato monoetilico

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Se, dopo avere eliminato uno degli etili coll'etilato sodico dall'ossima dell'etere ossalacatico, esso si riduce coll amalgama in soluzione acida, si ottiene invece l'etere aspartico isomerico col precedente. Ecco il modo di preparazione seguito:

Gr. 80 di ossima si addizionano, in una capsula a fondo piano, con 9 gr. di sodio (un po' meno di 1 at.) sciolto nell'alcool a 99°, e per due o tre giorni si lascia tutto in riposo sull'acido solforico e nel vuoto. Dopo questo tempo la massa, che ha l'aspetto di una gelatina giallo-scura, si divide in 16 porzioni, ciascuna delle quali disciolta nell'acqua ed allungata con alcool sino a lieve intorbida-

Digitized by Google

mento, si acidula con acido acetico e si addiziona nel modo solito coll'amalgama, sino a che una goccia del liquido non dia più colorazione violetta con percloruro di ferro, ma soltanto la colorazione rosso-bruna dell'acetato.

A qnesto punto un saggio del liquido fornisce dopo qualche minuto un deposito cristallino di α-etilaspartato ramico; ma è bene di seguire l'idrogenazione facendo frequenti saggi anche coll'acetato di rame per cessar di aggiungere amalgama quando il precipitato cristallino apparisce più abbondante.

Di regola questo limite è raggiunto quando si impiega una quantità di amalgama da 6 a 7 volte maggiore del peso dell'ossima.

I liquidi provenienti dalle diverse riduzioni, filtrati e riuniti, danno con una soluzione tiepida di acetato di rame, dopo poco tempo, un precipitato cristallino, verde o celeste, che lavato molte volte con acqua, in cui è quasi insolubile, si srama con idrogeno solforato. Questo etilaspartato, specie quando é impuro, si scompone facilmante; perciò l'idrogeno solforato vienne scacciato dalla soluzione satura nel vuoto sulla calce viva ed il filtrato dal solfuro si concentra, prima a debole calore in una corrente continua d'aria, poi nel vuoto sull'acido solforico. Dalla soluzione densa si depongono a poco a poco grossi cristalli di α-aspartato monoetilico mescolato con cristalli assai più piccoli di acido aspartico, da cui si separa tanto meccanicamente, quanto con cristallizzazioni frazionate dall'acqua o dall'alcool.

Nella preparazione descritta ottenni alla fine soltanto 8 gr. di aspartato monoetilico puro, ma in altre il prodotto fu maggiore e persino raggiunse il terzo dell'ossima impiegata.

L'α- aspartato monoetilico è anidro; fonde con decomposizione verso 165°, è solubilissimo nell'acqua, poco nell'alcool, specialmente se assoluto o freddo, insolubile nell' etere. Colla potassa bollente dà alcool, che si riconosce colla reazione del jodoformio, e aspartato potassico. Fu analizzato il sale di rame dell' acido aspartico inattivo che esso dà nel trattamento con acido cloridrico [Trovato Cu=22,80; Calc. Cu=22,95).

Una preparazione fus. ai 164-165°, assai ben cristallizzata, diede nell'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2325 fornirono gr. 0,145 di H_2O e gr. 0,3812 di CO_2.

II. gr. 0,1762 diedero cc. 14 di azoto a 22° e 740 mm. ossia a 0° e 760 mm. cc. 12,6, corrispondenti a gr. 0,0158 di azoto.

Digitized by Google

Ossia in 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_6H_{11}O_4$
C	44,71	—	44,72
H	6,92	—	6,83
N	—	8,98	8,61

Il Dr. Luigi Brugnatelli, che ha studiato i cristalli di questo etere, mi comunica cortesemente quanto segue:

Sistema cristallino: Monoclino

Costanti { a : b : c = 1,8822 : 1 : 1,1883
β = 88°.15′

Forme osservate: [100] . [001] . [110].[$\bar{1}$01]
Combinazioni osservate: [100] . [001] : [110]
[100] . [001] . [110] . [$\bar{1}$01]

Angoli	Osservati	Calcolati
(100) : (001)	82°,15′	•
(100) : (110)	61°,48′	•
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	63°,38′	•
(110) : (001)	86°,18 1/2	86°,21′
($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	77°,53′	77°,54′
(001) : ($\bar{1}$01)	34°,5′	34°,7′

Cristalli incolori trasparenti : tabulari secondo [100]..Sfaldatura perfetta secondo [100].

Il piano degli assi ottici è normale a [010] ; la prima bisettrice è nell' angolo ottuso degli assi. Doppia rifraziene energica e positiva.

Sale di rame. L'α-etilaspartato ramico , come si ottiene dall'ossima, è sempre mescolato con aspartato di rame. Per l'analisi venne perciò preparato il sale puro, trattando la soluzione acquosa dell'etere con una quantità di acetato ramico minore della calcolata. Cristallizza in rosette azzurre composte da aghi appiattiti, nei quali non si può determinare direttamente l'acqua di cristallizzazione, poichè sopra 100° perdono anche alcool.

Gr. 0,801 di sale seccato all'aria diedero gr. 0,1513 di CuO e gr. 0,12073 di Cu.

Digitized by Google

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_6H_{10}NO_4)_2Cu+2H_2O$
Cu	15,07	15,07

Cloridrato. Massa cristallina, bianca, solubilissima nell'acqua, poco solubile nell'alcool, ottenuta svaporando nel vuoto sulla potassa fusa la soluzione cloridrica dell'etere.

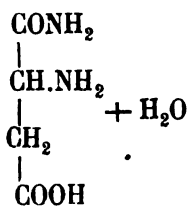
Gr. 0,2313 di cloridrato diedero gr. 0,183 di AgCl corrispondenti a gr. 0,04654 di HCl.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{11}NO_4.HCl$
HCl	18,51	18,48

La soluzione acquosa del α-aspartato monoetilico esaminata al polarimetro si dimostrò inattiva.

α- Asparagina



Scaldando in tubo chiuso per 5 o 6 ore dai 100° ai 105° l'α-aspartato monoetilico con ammoniaca alcoolica, tanto nel deposito resinoso che si ottiene, quanto nella soluzione alcoolica, si ritrova la nuova asparagina.

Il contenuto dei tubi, concentrato prima a debole calore, poi nel vuoto, si scioglie in poca acqua calda ed il precipitato coll'alcool si cristallizza dall'acqua decolorandosi se occorre, con carbone animale.

L'α-asparagina si depone col raffreddamento della soluzione acquosa in prismi splendenti aggruppati che non presentano un punto di fusione, ma si fanno opachi dai 118° ai 120°, cominciano ad ingiallire sopra 200° e mostrano un massimo di scomposizione dai 213° ai 215°. Il residuo annerisce, ma non fonde neppure scaldato ai 300°.

È molto solubile nell'acqua bollente, discretamente nella fredda, quasi insolubile nell'alcool e nell'etere. Ha reazione acida, e sposta l'acido acetico dagli acetati. Non dà ammoniaca con latte di

Digitized by Google

magnesia a freddo, ma ne sviluppa colla potassa fredda al 30 %.

Contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che perde nel vuoto secco ai 100°.

Gr. 0,6641 di sostanza seccata all'aria perdettero ai 100° grammi 0,0808 di acqua.

Ossia in 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_4H_8N_2O_3+H_2O$
H_2O	12,16	12,00

La sostanza anidra diede nell'analisi i seguenti risultati;

I. gr. 0,2302 fornirono gr. 0,1276 di H_2O e gr. 0,3085 di CO_2

II. gr. 0,1385 diedero cc. 26 a 42° e 752 mm., ossia a 0° e 760 mm. cc. 23,64 corrisp. a gr. 0,02969 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_4H_8N_2O_3$
	I.	II	
C	36,54	—	36,36
H	6,15	—	6,06
N	—	21,43	21,21

Sale di rame. Aggiungendo acetato di rame alla soluzione aquosa del'α-asparagina, essa si colora in azzurro e depone, dopo qualche tempo, prismetti trasparenti celesti aggruppati fra loro di α-asparagina ramica.

Gr. 0,7446 di sale seccato nel vuoto, in cui non perde di peso, diedero gr. 0,165 di Cu_2S, determinato col metodo di Rose, corrispondente a gr. 0,13175 di Cu.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu+2H_2O$
Cu	17,69	17,49

A maggior conferma delle analisi riportate, il liquido separato dal solfuro, venne concentrato sino alla cristallizzazione e l'asparagina ottenuta si mostrò per ogni riguardo identica a quella da cui era stato preparato il sale di rame.

Infatti nell'analisi diede i seguenti risultati·

I. gr. 0,275 di sostanza seccata all' aria perdettero a 100° gr. 0,0332 di acqua.

II. gr. 0,1504 diedero cc. 58 di azoto a 23°,5 e 750 mm. ossia a 0° e 760 mm. cc. 25,44 = gr. 0,03195 di azoto.

Digitized by Google

In cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
H_2O	12,07	—	12,00
N	--	21,24	21,21

Cloridrato. Si prepara sciogliendo a freddo l'α-asparagina nell'acido cloridrico e svaporando la soluzione nel vuoto sulla potassa fusa. Massa cristallina deliquescente.

Gr. 0,1351 diedero gr. 0.0957 di AgCl = gr. 0,024328 di HCl.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_8N_2O_3.HCl$
HCl	19,45	19,57

L'α-asparagina, fatta bollire con 2 mol. di HCl e successivamente trattata con 1 mol. di NH_3, fornisce, come le asparagine rotatorie, un'abbondante cristallizzazione di acido aspartico inattivo.

La sua soluzione acquosa, come era da prevedersi, non devia il piano di polarizzazione della luce.

Lo studio cristallografico venne fatto dal Dr. L. Brugnatelli. Ecco quanto cortesemente egli mi riferisce:

Sistema cristallino: Triclino

a : b : c = 1,5959 : 1 : 0,5668
A = 91°,19′
B = 113°,12′
C = 83°,48′

Forme osservate: [100] . [001] : [010] . [110] . [$\bar{1}\bar{1}1$].

Quasi tutti i cristalli presentano la combinazione di queste forme. Rare volte manca [$\bar{1}\bar{1}1$].

Angolo	Osservato	Calcolato
(100) : (010)	= 95°,18′	*
(100) : (001)	= 74°,49′	*
(010) : (001)	= 88°,59′	*
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= 90°,32′	*
(0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= 61°,32′	*

Cristalli incolori, trasparenti, di abito tabulare secondo [100].

Una direzione di massima estinzione ottica fa, sopra [100] e verso sinistra, collo spigolo (100) : (110) un angolo di circa 17° (Na).

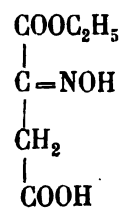
Digitized by Google

Nell'apparecchio di polarizzazione a luce convergente si scorge sulla stessa faccia ed in questa direzione l' immagine assiale ottica all'estremità del campo visivo. Doppia rifrazione non molto forte. Sfaldatura non osservata.

Mi riservo di completare lo studio di questa asparagina e di stabilire se è scindibile o no in due asparagine rotatorie della stessa costituzione (come lo farebbe supporre la presenza di un C assimetrico) quando potrò prepararla in maggior quantità.

Costituzione degli aspartati monetilici e delle asparagine

Per determinare la costituzione dei due aspartati monoetilici, preparati con l'ossima dell'etere ossalacetico, m'accinsi anzitutto a separare gli eteri ossimidosuccinici, da cui essi provengono, affine di confrontarli coll'etere α- ossimmidosuccinico dell' Ebert (1), a cui senza alcun dubbio appartiene la costituzione seguente:



Uno di questi eteri ossimidosuccinici si ottiene trattado l'ossima dell'etere ossalacetico con 1 mol. di etilato sodico sciolto nell'alcool, evaporando la soluzione nel vuoto e scomponendo il sale sodico formato colla quantità calcolata di acido solforico diluto.

Questo etere, ridotto con amalgama di sodio in soluzione alcoolica mantenuta sempre acida con acido acetico, fornisce coll'acetato di rame un solo etilaspartato cristallino, insolubile nell'acqua e dal quale non si ricava altro che l' aspartato monoetilico fus. ai 165°.

Furono analizzati tanto il sale di rame quanto l'etere, coi seguenti risultati :

Sale seccato all'aria:

I. gr. 0,334 diedero gr. 0,1776 di H_2O e gr. 0,4203 di CO_2.

II. gr. 0,2668 fornirono nella calcinazione gr. 0,0503 di CuO e gr. 0,04016 di Cu.

(1) Liebig's Ann., **229**, 45.

Digitized by Google

Ossia in 100 parti :

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $(C_6H_{10}NO_4)_2Cu+2H_2O$
C	34,31	--	34,35
H	5,90	—	5,72
Cu	—	15,05	15,07

Gr. 0,2243 di aspartato monoetilico fornirono gr. 0,141 di H_2O e gr. 0,3674 di CO_2.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{11}NO_4$
C	44,67	44,72
H	6,98	6,83

Però l'etere ossimidosuccinico, da cui si forma l'etere aspartico analizzato, differisce per caratteri e proprietà dall' etere dell'Ebert, come risulta dal seguente quadro .

Etere dell'Ebert	*Nuovo etere*
$C_6H_9NO_5$	$C_6H_9NO_5$
fonde a 110-111°	fonde 54°,6-54°8
	(trov. C=41,11: H=5,29 calc. C=44,14; H=5,14).
Facilmente solubile nell'acqua da cui cristallizza in lunghi aghi aggruppati; la soluzione scaldata si decompone in CO_2 ed etere α-nitrosopropionico.	Mediocremente solubile nell'acqua da cui cristallizza in aghetti aggruppati ; la soluzione riscaldata si decompone ma non dà etere α-nitrosopropionico.
Facilmente solubile nell'alcool, etere, cloroformio caldo, difficilmente nel cloroformio freddo e nel benzol bollente ; quasi insolubile nel benzol freddo e negli eteri di petrolio.	Facilmente solubile nell'alcool, etere e cloroformio freddo; difficilmente nel benzol bollente e nell'etere di petrolio, quasi insolubile nel benzol freddo e negli eteri di petrolio.
Non dà la nitrosoreazione di Liebermann e non si colora col cloruro ferrico.	Non dà la nitrosoreazione di Liebermann, ma si colora in violetto intenso col cloruro ferrico.

Digitized by Google

Ha reazione fortemente acida sulla laccamuffa e scompone i carbonati.

La soluzione acquosa saturata con NH_3 non dà precipitato coi sali di Hg e Hg_2.

La soluzione ammoniacale dà con $BaCl_2$ il sale basico di bario solubile nell'acido acetico.

Scaldato a b. m. fra due vetri da orologio perde CO_2 e fornisce dopo poco tempo un sublimato in aghi dell'etere α-nitrosopropionico di Meyer e Züblin:

$$C_5H_3NO_3$$

Il sale di argento è in fini aghetti difficilmente solubili nell'acqua, poco alterabili dalla luce che si decompongono istantaneamente senza deflagrare. Ha la composizione $C_6H_8AgNO_5$.

Ha reazione fortemente acida sulla laccamuffa e scompone i carbonati.

La soluzione acquosa saturata con NH_3 precipita in bianco coi sali di Hg ; i sali di Hg_2 sono istantaneamente ridotti.

La soluzione ammoniacale dà con $BaCl_2$ dopo qualche tempo un precipitato bianco cristallino solubile nell'acido acetico.

Alla temperatura della fusione o anche nel vuoto sull'acido solforico perde 1 mol. di H_2O e dà l'anidride

$$C_6H_7NO_4$$

(trov. H_2O=10,14; C=45,65 H=4,58; N=8,99.
calc. H_2O=10,28; C=45,85; H=4,45; N=8,91).

Il sale di argento è in aghetti o laminette rombiche poco solubili nell' acqua , non alterabili dalla luce; che si decompongono istantaneamente senza deflagrare. Seccato all' aria ha la composizione $C_6H_8AgNO_5$.

(trov. Ag=37,96—38,22; calc. 38,29).

Questo sale perde 1 molecola di acqua nel vuoto secco oppure a 100°; il residuo ha la composizione $C_6H_6AgNO_4$

(trov. H_2O=6,48—6,78; Ag=40,59—40,99.
calc. H_2O=6,73; Ag=40,99).

Digitized by Google

Il sale di argento con ioduro di etile dà l' etere dietilossimmidosuccinico:

$C_8H_{14}NO_5$

Il sale di argento con ioduro di etile non dà di nuovo l'ossimà dell' etere ossalacetico, ma l'anidride:

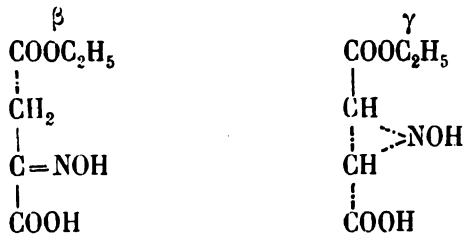
$C_8H_{12}NO_4$

bell. intorno a 160° a 40 mm.

Questa anidride coll'ammoniaca fornisce l' ammide $C_6H_8N_2O_3$ fus. 166-167°, mentre invece l'ossima dell' etere ossalacetico dà l'ammide $C_4H_7N_3O_3$ fus. 184°.

E giacchè da questo confronto appare chiaramente che il nuovo etere ossimidosuccinico non è identico a quello dell' Ebert, diversa deve pure esserne la costituzione.

La teoria prevede per gli eteri ossimmidosuccinici monoalcoolici ancora le due formole:



delle quali la γ non permetterebbe una conclusione riguardo alla costituzione degli aspartati monoetilici; e la β condurrebbe ad ammettere per le asparagine naturali la formola (per altri riguardi meno probabile) degli atomi di azoto prossimi.

Mi sembrò che il più semplice modo di determinare ad un tempo la costituzione del nuovo etere ossimmidosuccinico e degli aspartati monoetilici, fosse quello di *identificare uno di questi col prodotto di riduzione dell'etere dell'Ebert*. Ho perciò trasformato, secondo le indicazioni dell'autore, l'etere succinilsuccinico (1) nel suo composto dinitroso e questo, per azione dell'acqua, nell'etere α-ossimmidosuccinico.

(1) Preparato con etilato sodico, privato di alcool ai 200° in corrente di H secco. Rend. 50 % dell'etere succinico impiegato.

Digitized by Google

Dopo essermi assicurato coll'analisi e colla trasformazione in etere α-nitrosopropionico fus. a 95°, che questo etere corrispondeva alla descrizione già data, lo ridussi con amalgama di sodio al 5 %.

In soluziane acquosa, a caldo, esso fornisce facilmente acido aspartico inattivo; in soluzione acquosa-alcoolica, sempre mantenuta acida con acido acetico, dà invece l'aspartato monoetilico fusibile ai 165° separato mediante il suo sale di rame, e nessun altro etere all'infuori di questo.

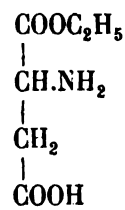
Nell'analisi gr. 0,194 di sostanza fornirono cc. 15,2 di azoto a 22°, 5 e 740 mm., ossia a 0° e 760 mm. cc. 13,67 = gr. 0,01717 di azoto.

E in 100 parti:

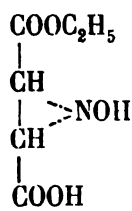
	Trovato	Calcolato
N	8,85	8,61

Anche dal confronto cristallografico, fatto dal Dr. Brugnatelli, non risultò alcuna differenza fra questo aspartato monoetilico e gli altri, preparati tanto dall'ossima in soluzione acida, quanto dall'etere ossimmidosuccinico fus. ai 54°,6. Come questi aspartati monoetilici, esso dà nell'amidazione l'α-asparagina inattiva.

Se dunque l'etere dell'Ebert (la cui costituzione è sicuramente fissata per la sua trasformazione nell'etere α-nitrosopropionico, che dà l'α- alanina) fornisce nell' idrogenazione aspartato monoetilico fus. a 165°, senza alcun dubbio, a questo appartiene la formola:



e per l' etere ossimmidosuccinico fus. 54°,6 rimane più probabile la γ :



poichè in caso diverso esso avrebbe dovuto dare nell'idrogenazione

Digitized by Google

l'asptrtato monoetilico fus. a 200° e non lo stesso aspartato di etile che dà l'etere dell' Ebert. Questa formola γ sarebbo anche in armonia coi fatti, che sino ad ora ho raccolti studiando questo etere ossimmidosuccinico e che mi riservo di pubblicare in un prossimo lavoro.

Stabilita in questo modo la costituzione dell'aspartato f. ai 165°, ne viene come conseguenza legittima che l'asparagina inattiva, da esso ottenuta, abbia la costituzione:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e che quindi all'aspartato monoetilico fus. ai 200° ed alle asparagine rotatorie, fatta astrazione da formule corpuscoli, spettino le costituzioni ;

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} CHNH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Questo risultato, non solo conferma la costituzione proposta dal Guareschi (1) e ammessa dal Vant' Hoff (2) per l' asparagina sinistrogira e contraddice a quella che diede il Grimaux (3), ma dimostra anche come l'asparagina destrogira, da me scoperta nelle vecce (4) ed ora ottenuta per sintesi, sia l'*isomero fisico* dell'asparagina ordinaria.

---

(1) Gazz. Chim. 1876, p. 370.
(2) La Chimie dans l'espace, p. 18.
(3) Bull., t. XXIV 1875, p. 337.
(4) Orosi, IX, 198; Ber XIX, 1691.

Digitized by Google

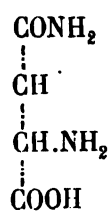
Trasformazione delle β-asparagine rotatorie nell'α-asparagina inattiva;

di A. PIUTTI.

II.

Nella mia nota preliminare sopra una *Nuova specie di asparagina* (1) concludevo che tutti i tentativi fatti per ottenere, col metodo dello Schaal (2), l'asparagina inattiva dall'etere dell'acido aspartico inattivo, mi condussero ad *altre sostanze*, ma non all'asparagina cercata, quantunque l'esistenza di asparagine inattive fosse molto probabile.

Lo studio successivo della reazione mostrò che, invece dell'asparagina inattiva, si ottengono nell'amidazione i prodotti del suo sdoppiamento, cioè le due β-asparagine rotatorie aventi la costituzione :



Nel comunicare tale inatteso risultato, mercè il quale fu resa possibile la reciproca trasformazione di una asparagina rotatoria nell'altra, mi riservavo di ritornare in breve sui prodotti cristallini che accompagnavano quelle sostanze (3), e poichè i doveri dell'insegnamento, la necessità di mettere insieme un laboratorio e di attendere ad altri lavori, mi impedirono finora di mantenere quella promessa, colgo l'occasione di farlo oggi, che una di quelle

(1) Orosi, IX, 1886, p. 198.
(2) Ann. Ch. u. Ph., 157, 24.
(3) Orosi, X, 1887, 1

Digitized by Google

sostanze acquistò importanza in seguito alle mie ulteriori ricerche.

Nell'amidazione degli aspartati etilici greggi, preparati eterificando 200 gr. di acido aspartico inattivo, *proveniente dall'asparagina sinistrogira*, ho ottenuto allora i seguenti prodotti:

1. Le asparagine rotatorie (gr. 24)
2. Una sostanza in aghetti brillanti, scomponibile sopra 275° (gr. 10)
3. Una sostanza in aghi raggiati, scomponibile in gran parte dai 213° ai 215° (gr. 3).
4. Un olio denso, che è il prodotto principale della reazione.
5. Cloruro ammonico.

In questa nota riferirò soltanto sulla 2ª e 3ª sostanza, non essendo ancora complete le ricerche che riguardano l'olio.

Sostanza scomponibile sopra 275°.

Si ottiene sotto forma di una polvere cristallina bianca trattando con acqua fredda il prodotto oleoso che si depone dalla soluzione alcoolica degli aspartati etilici greggi, saturata con ammoniaca. Cristallizza dall'acqua bollente in aghi prismatici assai splendenti, che non hanno punto di fusione, ma si scomgongono sopra 275°, diventando bruni col salire della temperatura.

È assai poco solubile nell'acqua fredda, insolubile nell'alcool e nell'etere. Nell'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2605 furono gr. 0,1295 di H_2O e gr. 0,4035 di CO_2.

II. gr. 0.2482 diedero gr. 0,119 di H_2O e gr. 0,3851 di CO_2.

III. gr. 0,1309 fornirono c.c. 28,5 di azoto a 25° e 744 mm., ossia a 0° e 760 mm. c.c. 25,56 corrisp. a gr. 0,0321 di azoto.

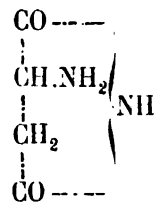
Ossia in 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_4H_6N_2O_2$
	I	II	III	
C	42,24	42,31	—	42,10
H	5,52	5,32	—	5,26
N	—	—	54,52	24,56

Questa sostanza ha reazione neutra; bollita con 1 mol. di H_2SO_4 diluito, in seguito saturato colla quantità corrispondente di potassa, fornisce lo stesso acido aspartico inattivo che preparai

Digitized by Google

dalle asparagine rotatorie. Senza dubbio essa è identica all'aspartimide :

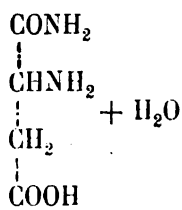


ottenuta dai prof. Körner e Menozzi scaldando ammoniaca alcoolica con etere bromosuccinico (1), quantunque io abbia osservato nelle diverse frazioni un punto di scomposizione più alto.

Sostanza scomponibile dai 213° ai 215°.

La soluzione acquosa da cui venne separata l' aspartimmide greggia, concentrata a b. m., dà uno sciroppo che per l' aggiunta di alcool fornisce, come ho già indicato (2), le asparagine rotatorie. Il liquido acquoso alcoolico concentrato e abbandonato per molto tempo in una larga capsula a fondo piano, depone una massa cristallina che rinchiude questa sostanza insieme a poco aspartimmide, dalla quale si separa coll' acqua calda. Concentrando la soluzione acquosa essa si depone in prismetti aggruppati, splendenti, che diventano opachi dai 118° ai 120°, ingialliscono sopra 200° e presentano un massimo di scomposizione dai 213° ai 215°.

Questa sostanza è identica per caratteri e proprietà all'*α-asparagina*:



che ottenni dall'α-apartato monoetilico proveniente dall'ossima dietilossalacetica o dall'etere α-ossimmidosuccinico dell'Ebert.

Infatti non sviluppa ammoniaca con latte di magnesia, ne svolge

(1) Gazz. Chim. 1887, p. 171.
(2) Orosi, X, 1887, 1.

Digitized by Google

invece colla potassa fredda al 30 %; all'ebollizione dà acido aspartico inattivo.

Gr. 0,8178 lasciati per diversi giorni nel vuoto sull'acido solforico, perdettero gr. 0,0984 di H_2O.

Ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2C_3.H_2O$
H_2O	12,03	12,0

I. gr. 0,2446 diedero gr. 0,1361 di H_2O e gr. 0,329 di CO_2.

II. gr. 0,1523 fornirono c.c. 29 di azoto a 24° e 740 mm. ossia a 0° e 760 mm. c.c. 25,94=gr. 0,03258 di azoto.

E in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_3$
C	36,68	36,36
H	6,18	6,06
N	21,39	21,21

Per confermare questi risultati venne analizzato il sale di rame preparato aggiungendo alla soluzione acquosa concentrata dell' asparagina. un po' più della quantità calcolata di acetato di rame, esso si depone dalla soluzione azzurra in prismetti celesti, trasparenti, che non perdono di peso nel vuoto sull'acido solforico.

Gr. 0,5571 fornirono gr. 0,1225 di Cu_2S, determinato col metodo di Rose, corrispondenti a gr. 0,9775 di Cu.

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $(C_4H_8N_2O_3)_2Cu+2H_2O$
17,54	17,49

Il liquido separato dal solfuro diede la stessa asparagina da cui venne preparato il sale di rame.

Infatti gr. 0,134 di sostanza seccata nel vuoto fornirono cc. 24,8 di azoto e 20° e 747 mm., ossia a 0° e 760 mm. cc. 22,7 = gr. 0,0285 di azoto.

In cento parti :

	trovato	calcolato
N	21,27	21,21

Anche lo studio cristallografico di questo asparagina, fatto dal Dr. L. Brugnatelli, ne dimostrò la perfetta identità coll'α-asparagina ottenuta dall'α-aspartato monoetilico. La sua soluzione acquosa, esaminata al polarimetro, si dimostrò inattiva.

Digitized by Google

Se questa α-asparagina si produca per amidazione di una piccola quantità di α-aspartato monoetilico formato insieme al suo isomero nella eterificazione dell'acido aspartico inattivo, oppure, se provenga dalla idratazione dell'aspartimmide, non ho ancora potuto determinare per difetto di materiale. Il caso più probabile sembra però la sua formazione dall'aspartato monoetilico, poichè idratando l'aspartimmide con ammoniaca acquosa in tubo chiuso i prof. Körner e Menozzi, ottennero soltanto le asparagine rotatorie (*loc. cit.*).

In qualunque modo però si sia formata questa α-asparagina, da quanto ho esposto, risulta che *si può effettuare il passaggio dell'asparagina sinistrogira nel suo isomerico chimico inattivo*, ed è raggionevole supporre che lo stesso possa avvenire coll' asparagina destrogira avendo io già dimostrato che essa fornisce lo stesso acido aspartico inattivo, che si ottiene dall'asparagina ordinaria.

Mi riservo di completare il ciclo delle reciproche trasformazioni delle asparagine sin qui conosciute, col passaggio dell'α-asparagina inattiva nelle β-asparagine rotatorie.

Densitá delle β-asparagine.

di A. PIUTTI.

III.

Dalle ricerche che procedono risulta che avendo le asparagine rotatorie la stessa costituzione chimica, esse si devono considerare come isomeri fisici.

Per istabilire come variano nelle due specie le loro proprietà fisiche, mi sono nuovamente procurato mercè la liberalità dei signor G. Parenti di Siena, la porzione proveniente dalle ultime aque madri della cristallizzazione di una notevole quantità di asparagina greggia (20 kgr.). Questa porzione, del peso di gr. 550, sottoposta prima ad una serie di cristallizzazioni frazionate dall'acqua (in cui la specie destrogira è più solubile) quindi alla separazione meccanica dei cristalli, fornì la metà del suo peso di asparagina destrogira pura.

Digitized by Google

Disgraziatamente, mancando di un polarimetro esatto e di ambiente a temperatura costante, non fui in grado di completare le determinazioni, già incominciate, sulla solubilità e sul potere rotatorio della specie destrogira. Qui riferirò soltanto le determinazioni di densità che il prof. E. Boggio ha fatte nel mio laboratorio, sopra differenti cristalli delle due specie, con metodi e liquidi diversi, applicando tutte le correzioni necessarie.

	Densità riferite all'acqua a 4°	
	Asparagina sinistrogira	Asparagina destrogira
Coll'etere di petrolio ($d_{4^\circ}^{15^\circ}$ = 0,7048) e col met. della bilancia idrost.	1,543	—
Coll'etere di petrolio e col met. della bilancia di Mohr.	1,544	1,522
Coll'olio di oliva ($d_{4^\circ}^{14^\circ}$ = 0,9169) e col met. della bil. di Mohr.	1,555	—
Col benzol puro ($d_{4^\circ}^{14^\circ,2}$ = 0,8839) e col met. della bil. idrost.	1,150	1,536
Id.	—	1,528
Media	1,548 (1)	1,528

Dal confronto delle medie riportate apparisce evidente una differenza che non è da attribuirsi ad errore di osservazione; perciò alle diversità di sapore, solubilità e rotazione del piano di polarizzazione, già osservate nelle due asparagine, bisogna ora aggiungere anche quella delle loro densità.

(1) Rüdorff trovò per la specie sinistrogira d=1,552 (Ber., 12, p. 252).

Digitized by Google

Asparagine sostituite;

di A. PIUTTI.

IV.

Nel mio lavoro sulla reciproca trasformazione delle due asparagine rotatorie (1) mi ero proposto di vedere se, partendo dall'aspartato monoetilico inattivo, fosse possibile, mediante la sua amidazione con ammoniache composte, di riuscire a corpi otticamente attivi, e se perciò queste basi, come l'ammoniaca: fossero capaci di scindere il composto inattivo nei due rotatorii.

Le prove, da me fatte sin quì, si sono limitate all'azione dell'etilamina e dell'allilamina sull'aspartato monoetilico inattivo, e solo, come contributo alla questione, ne comunico i resultati in questa nota.

Alla descrizione delle asparagine sostituite farò precedere quelle dell'aspartato monoetilico da cui esse derivano, poichè sopra questo etere non ho riferito che brevemente nella nota sopra citata. Avendo poi potuto determinare (come si è veduto nella nota I) la posizione rispettiva dei gruppi C_2H_5 ed NH_2 negli eteri aspartici, rappresento le sostanze colla formola di costituzione che loro appartiene.

β-aspartato monoetilico

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Preparazione. Gr. 100 di acido aspartico inattivo (ottenuto scaldando dai 170° ai 180° l'asparagina sinistrogira in recipiente chiuso con 2 mol. di acido cloridrico) con 300 gr. di alcool a 95° si sottopongono all'azione prolungata del gaz cloridrico secco sino

(1) Rend. Acc. Linc. III, 1° sem. 314; Gazz. Chim., XVII, 182.

Digitized by Google

a che sieno interamente disciolti. Scaldando dai 50° ai 60° occorrono due giorni perchè la soluzione sia completa. Questa è allora lasciata un paio di settimane nel vuoto sulla calce viva, indi saturata con ammoniaca e addizionata con una quantità di acetato di rame (gr. 70) alquanto minore della calcolata.

Dopo qualche tempo, dalla soluzione di colore azzurro intenso, si depone un abbondante precipitato cristallino di etilaspartato ramico mescolato con aspartato. I due sali si separano coll' acqua bollente in cui l'aspartato è quasi insolubile e la soluzione filtrata depone col raffreddamento l'etilaspartato sotto forma di prismetti celesti, dotati di splendore madreperlaceo, che non contengono acqua di cristallizzazione e non si scompongono neppure scaldati a 150°.

Gr. 0,7472 di sale fornirono nella calcinazione gr. 0,1547 di CuO, corrisp. a gr. 0,1234 di Cu.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_6H_{10}NO_4)_2Cu$
Cu	16,51	16,49

Questo sale viene sramato a freddo con idrogeno solforato, e la soluzione, abbandonata per qualche giorno nel vuoto sulla calce viva, si separa dal solfuro e si concentra a debole calore in una corrente continua di aria. Il residuo viene cristallizzato dall'alcool acquoso bollente in cui rimane insolubile quel poco di acido aspartico inattivo che sempre si forma nella lavorazione.

Dalla soluzione alcoolica si ottiene l'etere puro sotto forma di piccoli aghi lucenti o di lamine dotate di splendore madreperlaceo, che presentano qualche punto fuso sopra 190° e fondono interamente con scomposizione dai 200° ai 201°.

Dai 100 gr. di acido aspartico impiegato si ottennero circa 40 gr. di etere monoetilico e dalle acque madri si ripristinarono circa 45 gr. di acido aspartico inattivo.

Il β-aspartato monoetilico è solubilissimo nell'acqua, poco sosubile nell'alcool assoluto anche bollente, discretamente nell'alcool acquoso, affatto nell'etere; è anidro.

Una porzione interamente solubile in poca acqua fredda e precipitata con alcool, diede nell'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,256 fornirono gr. 0,1584 di H_2O e gr. 0,420 di CO_2.

II. gr. 0,2014 diedero c.c. 16. di azoto a 23° e 740 mm. ossia a 0° e 760 mm c.c. 14,34=gr. 0,018036 di azoto.

Digitized by Google

Da cui in 100 parti :

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_6H_{11}NO_4$
C	44,78	—	44,72
H	6,87	—	6,83
N	—	8,95	8,69

Il cloridrato, ottenuto aggiungendo all'etere la quantità calcolata di acido cloridrico e svaporando la soluzione nel vuoto sulla potassa fusa , si presenta in cristalli incolori fusibili dai 178° ai 180° con scomposizione.

Quantunque abbia fatto molti tentativi per ottenere cristalli ben definiti della β-aspartato monoetilico, non sono ancora riuscito nell'intento. Il Dr. Brugnatelli mi comunica sopra di essi quanto segue: « Laminette rettangolari sottili, non misurabili, allungate secondo una direzione. Sistema cristallino probabilmente rombico. Direzioni di estinzione parallelamente ai lati del rettangolo. Piano degli assi ottici normale alla direzione d'allungamento delle laminette. Prima bisettrice normale alla lamina. Doppia rifrazione non molto energica e positiva. »

β-Asparagina etilica

$$\begin{array}{c} CONHC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

L'aspartato monoetilico, addizionato con alcool a 99° e saturato con etilamina secca (proveniente dal cloridrato) nel tubo stesso in cui deve essere rinchiuso, dà una soluzione limpida, che, lasciata a se per qualche tempo, depone una crosta bianca pesante, probabilmente del suo sale di etilamina.

Scaldando a 100° per 5 e 6 ore, si ottiene invece un abbondante precipitato bianco, cristallino, che, raccolto e lavato con alcool e sciolto nell'acqua bollente, si depone col raffreddamento in scagliette argentine , untuose al tatto , le quali non vengono bagnate dall'acqua e fondono con scomposizione verso 255°.

Questa sostanza è il sale di etilamina dell'asparagina etilica, poichè con latte di magnesia sviluppa a freddo etilamina e dà con acetato di rame, acetato di etilamina ed un sale in laminette ce-

Digitized by Google

lesti, madreperlacee quasi insolubile nell'acqua fredda, che mostra all'analisi la composizione dell'etilasparagina ramica.

Il sale è anidro; gr. 0,5774 diedero nella calcinazione gr. 0,1196 di CuO. corrisp. a gr. 0,09543 di Cu.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_6H_{11}N_2O_3)_2Cu$
Cu	16,59	16,57

Sramato il sale descritto con idrogeno solforato si ottiene l'asparagina etilica, che, cristallizzata lentamente dall'acqua, si presenta in sottili lamine splendenti aventi la forma di un rombo schiacciato coi vertici più acuti brevemente troncati. Fonde con scomposizione dai 258° ai 260°.

Con latte di magnesia non dà etilamina, ma ne fornisce colla patassa fredda al 30 %. A caldo si scinde in etilamina e acido aspartico inattivo.

Le soluzioni acquose di diverse porzioni frazionate, esaminate con un piccolo polarimetro di Laurent, posto a mia disposizione dalla cortesia del prof. Terrachini, si dimostrarono costantemente inattive.

Gr. 0.1902 diedero nella combustione c.c. 29,7 di azoto a 20°,5 740 mm., ossia a 0°, e 760 mm. c.c. 26,89=gr. 0,03377 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_3$
N	17,75	17,50

I cristalli ottenuti vennero esaminati dal prof. Grattarola, che li riconobbe risultanti da *una specie sola* (probabilmente triclini) ed alla stessa conclusione condussero tutti i tentativi fatti per separare due specie distinte.

Facendo agire l' ammoniaca alcoolica in tubo chiuso sino ai 180° sull'asparagina etilica o sul suo sale di etilamina non si ottennero le asparagine rotatorie.

β-asparagina allilica

$$\begin{array}{l} CONHC_3H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Digitized by Google

L'aspartato monoetilico si scioglie facilmente nell' allilamina. Dopo qualche tempo, anche senza riscaldare, il liquido si rapprende in una massa cristallina bianca solubile, con colorazione rosea fuggevole, nell'acqua bollente.

Col raffreddamento si ottengono grossi mammelloni composti da fogliette madreperlacee untuose al tatto , che sono il sale di allilamina dell'asparagina allilica.

Questa sostanza sviluppa allilamina con potassa acquosa e non ha un punto di fusione netto ; ingiallisce sopra 240° e presenta un massimo di scomposizione dai 260° ai 268°. Dà con acetato di rame un sale celeste cristallino, poco solubile nell'acqua, che sramato fornisce l'asparagina allilica, la quale, alla sua volta cristallizza dall'acqua in iscagliette madreperlacee, che fondono, scomponendosi, dai 258° ai 216°. Si scioglie bene nell' acqua bollente poco nella fredda da cui non è bagnata, meno nell'alcool e quasi punto nell'etere. È anidra.

Gr. 0,1023 diedero c.c. 14,7 di azoto a 24° e 743 mm. ossia a 0° e 760 mm. c.c. 13,2 corrisp. a gr. 0,01658 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}N_2O_3$
N	16,21	16,28

Non ho potuto ottenere cristalli misurabili di questa asparagina sostituita, ma essendosi mostrate diverse frazioni sempre inattive, è probabile che anche in questo caso, come in quello dall'asparagina etilica, la sostanza sia unica e che perciò anche l' allilamina non produca la scissione del composto inattivo in due rotatorii.

Coi pochi fatti sino ad ora raccolti non è ancora possibile di discutere perchè le ammoniache composte esaminate si comportino in questo riguardo tanto diversamente dell'ammoniaca.

Digitized by Google

Sopra l'etilfumarimide;

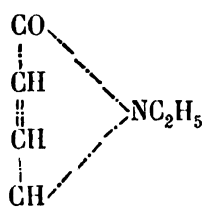
di A. PIUTTI.

V.

Scaldando il malato monoammonico dai 160° ai 200°, Dessaignes (1), ottenne un corpo $C_4H_5NO_3$ (fumarimmide?) che bollito per qualche ora con acido cloridrico o nitrico, si trasforma nell'acido aspartico inattivo.

Non m'è noto se altri, valendosi di un metodo che permette di passare con tanta eleganza dal sale ammonico all'acido amidato, abbia cercato di preparare gli acidi aspartici sostituiti inattivi, partendo dai malati delle ammoniache sostituite. In uno di questi tentativi io ottenni un prodotto secondario, sul quale, a cagione delle sue proprietà, riferirò in questa nota.

Se il malato acido di etilamina (preparato colle quantità calcolate di acido malico e di etilamina acquosa) si scalda in una storta a bagno di olio, esso fonde dai 120° ai 140° ed a temperatura più alta (160-200°) sviluppa acqua insieme con una sostanza oleosa, che si condensa in cristalli nel palloncino collettore. Questa sostanza è la *etilfumarimmide*:



formata dal malato acido di etilamina per eliminazione di 3 molecole di acqua, secondo l'equazione:

$$C_4H_6O_5.NH_2.C_2H_5 = C_4H_2O_2.NC_2H_5 + 3H_2O$$

Per separarla dalla soluzione acquosa, si scalda il palloncino a b. m., si lascia cristallizzare la massa fusa e rapidamente se ne raccolgono alla tromba i cristalli, che si fanno seccare sotto una piccola campana sulla potassa.

(1) (1850) Compt. rend. t. XXX, p. 324.

Digitized by Google

Fonde a 45°,5. Nell'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2845 fornirono gr. 0,1467 di H_2O e gr. 0,6011 di CO_2.

II. gr. 0,1675 diedero cc. 16,8 di azoto a 24°,5 e 742,4 mm., ossia a 0° e 760 mm. cc. 15,05 corr. gr. 0,0189 (1).

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I	II	
C	57,62	—	57,60
H	5,72	—	5,60
N	—	11,28	11,20

L'etilfumarimmide è volatile, i suoi vapori provocano una lacrimazione più viva che il bromuro di benzile, posta anche in piccola quantità sulla lingua produce un senso di bruciore accompagnato da un sapore fortissimo di pepe; in quantità più grande è caustica. È poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere; si scioglie bene nella benzina calda, da cui col raffreddamento si depone sotto forma di un olio che cristallizza ad un tratto appena toccato da una particella della stessa sostanza. Presenta in modo caratteristico il fenomeno della soprafusione, svolgendo molto calore nel cristallizzare.

Si può ottenere in grossi cristalli splendenti da una soluzione benzinica diluita che si evapora in un palloncino mal chiuso; a causa però delle sue proprietà non furono possibili le misure cristallografiche.

Con una soluzione eterea di bromo fornisce due derivati, uno liquido, l'altro solido che, poco solubile nell'etere, non fonde neppure ad elevata temperatura.

Scaldata con polvere di zinco, dà col fuscello di abete bagnato di acido cloridrico la reazione pirrolica. Ridotta con amalgama di sodio fornisce un olio, non ancora analizzato, ma diverso dalla etilsuccinimide di Menschutkin e Landsberg (2).

Cogli alcali in soluzione acquosa o alcoolica si colora in un bel porporino, scaldata insieme a potassa solida dà un prodotto violetto che a temperatura più elevata si scompone svolgendo etilamina; l' acido cloridrico precipita dalla soluzione acquosa della massa fusa, acido fumarico.

(1) Analisi fatta dal sig. N. Bellieni.

(2) Ann., **225**, 212.

Digitized by Google

Sciolta invece nella potassa abbastanza concentrata dà il sale potassico dell'acido *etilfumarammico:*

$$\begin{array}{c} CONHC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

che coll' aggiunta di un acido fornisce l'acido libero in laminette madreperlacee fus. dai 125° ai 126°.

Questo acido è molto solubile nell' acqua calda e nell' alcool, mediocremente nell'etere, affatto nella benzina anche bollente. Nella fusione dà acqua e nuovamente l'etilfumarimmide, ciò che dimostra anche la sua composizione. Si unisce direttamente al bromo. Il sale di rame è un precipitato ceruleo amorfo; quello d'argento si depone dall'acqua in aghetti microscopici.

La costituzione dei diazoammidocomposti;

di E. GOLDSCHMIDT ed E. MOLINARI.

Ai diazoamidocomposti vien assegnata la formola di Kekulé —N=N—NH—, essendo derivati di un corpo diazotico —N=N— e di un'ammide —NH_2. Senonchè con questa formula non si poteva spiegare il fenomeno speciale scoperto da Griess (1), che cioè: tanto facendo agire p. es. il cloruro di diazobenzina C_6H_5—N=NCl con toluidina, oppure il cloruro di diazotoluene con anilina, si ottiene sempre l'identico composto , invece di due isomeri. Questo fenomeno venne dapprima spiegato da Victor Meyer (2), che suppose un composto intermediario della formola p. e. C_6H_5NH—NCl—NH—C_7H_7, e poscia da Goldschmidt (3) , il quale dimostrò che in tutte le reazioni dei diazoammidocomposti, in cui non viene

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874; VII, 1618.
(2) Berichte der Deuts. Chem. Gesells 1874, XIV, 2447.
(3) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, XXI, 1019.

Digitized by Google

esclusa la presenza di acqua, alcole, acidi e combinazioni analoghe, è possibile una trasformazione molecolare, che si spiega facilmente, se si suppongono gli elementi dell'acqua uniti al gruppo diazotico.

Allora diviene evidente come p. es. la diazobenzol-p-toluidina $C_6H_5N_2.NH.C_7H_7$ ora abbia questa formola ed ora quella dell' isomero: $C_7H_7N_2.NHC_6H_5$.

Se questo composto viene scaldato con un acido si forma, come è noto: fenol, p-cresol, anilina, p- toluidina. Ciò si spiega, se coll'azione degli acidi, si forma un prodotto di addizione,

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5. & N & . & N & . & N & . C_7H_7 \\ & | & & | & & | & \\ & H & & OH & & H & \end{array}$$

il quale può dare i suddetti quattro prodotti di sdoppiamento.

Volendo quindi determinare la costituzione dei diazoammidocomposti, cioè constatare a quale radicale è unito il gruppo immide ed a quale il gruppo diazotico, allora è necessario impiegare un metodo in cui sia esclusa la presenza di acqua, alcole, acidi ec.

Le nostre ricerche divenivano ancor più importanti, dopo i risultati contradittorii ottenuti ultimamente da Nölting e Rinder (1), da Meldola, e da Heumann ed Oekonomides, riguardo alla costituzione dei diazoammidocomposti misti. Era anche necessario studiare un numero considerevole di casi per poterne dedurre una regola sicura.

Pochi mesi fa uno di noi ha pubblicato unitamente a J. Holm (1) un processo per la determinazione della costituzione dei diazoammidocomposti misti, il quale consiste in ciò: che il diazoammidocomposto mediante isocianato di fenile vien trasformato in una diazourea, la quale poi scaldata con acidi viene sdoppiata. Con ciò ne risulta una urea bisostituita, nella quale uno degli atomi d'azoto è unito al gruppo fenile derivante dall'isocianato, mentre il secondo atomo d'azoto è unito a quel radicale che originariamente era nel residuo immide del diazoammidocomposto. Così si ottenne dalla diazobenzolbenzilammina una diazourea della formola:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ CH_2.C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

, la quale collo sdoppiamento ha dato benzilfe-

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, XX, 3004.
(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. XXI, 1016.

Digitized by Google

nilurea: $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.CH_2.C_6H_5\end{cases}$. Dalla generazione di questo composto di sdoppiamento si dedusse la suddetta formola della diazourea, e si concluse inoltre che il composto primitivo, cioè il prodotto di condensazione del cloruro di diazobenzina con benzilammina, è veramente diazobenzolbenzilammina $C_6H_5N_2NH.CH_2.C_6H_5$. Questo metodo di determinazione della costituzione venne impiegato da Goldschmidt e Holm solo per diazoammidocomposti derivati dalla benzilammina. Sembrò interessante l'indagare come sono costituiti i diazoammidocomposti ordinari, che contengono radicali puramente aromatici. I metodi ordinari, che venivano impiegati a tale scopo si dimostrarono insufficienti nel maggior numero dei casi, giacchè davano risultati contraddittorii.

In quei metodi non venne esclusa l'acqua e gli agenti che reagiscono analogamente ad essa, e perciò la possibilità di trasformazioni molecolari, come venne esposto nella suaccennata pubblicazione.

Dapprima Holm ha intrapreso alcune ricerche col diazoammidobenzoltoluene preparato dalla p-toluidina e cloruro di diazobenzina. Questo corpo, sciolto in ligroina venne scaldato colla equivalente quantità di *carbonile* (isocianato di fenile), e allora si separò un corpo giallo apparentemente amorfo, che secondo i risultati dell'analisi era una diazourea non perfettamente pura: $C_{20}H_{18}N_4O$.

La costituzione del corpo dipendeva da ciò: se il diazoammidobenzoltoluene è diazobenzol-p-toluidina, oppure p-diazotoluenanilina. Perciò per la diazourea erano possibili le due formole seguenti:

$$\text{I}\quad CO\begin{cases}N\begin{cases}N_2.C_6H_5\\C_7H_7\end{cases}\\NH.C_7H_5\end{cases},\qquad \text{II}\quad CO\begin{cases}N\begin{cases}N_2.C_7H_5\\C_6H_5\end{cases}\\NH.C_6H_5\end{cases}.$$

Quale delle due formole fosse la giusta, dovea decidersi mediante lo sdoppiamento. Scaldando la diazourea con un acido, per mezzo di un refrigerante a ricaduta, si formarono, unitamente ad azoto, da una parte fenoli, che dopo finita la decomposizione vennero distillati con vapor d'acqua, d'altra parte basi, le quali rimasero sciolte nel liquido acido; inoltre in questo liquido eravi un corpo solido, evidentemente l'urea cercata. I fenoli non erano altro che una mescolanza di p-cresol e fenol, le basi erano anilina e p-toluidina. Il corpo solido si dimostrò, mediante il punto di fusione

Digitized by Google

e l'analisi, non esser altro che una mescolanza di molta tolilfenilurea e poca difenilurea La presenza di due fenoli e due basi non poteva sorprendere, perchè già nelle ricerche della serie della benzilammina risultò, che scaldando le diazouree con un'acido, solo in parte vengono sdoppiate nel modo dei diazocomposti, mentre ha luogo contemporaneamente una reazione secondaria, in cui si forma anilina ed acido carbonico, e il diazoammidocomposto viene rigenerato. Questo si sdoppia mediante l'acido, secondo due direzioni.

Nel caso studiato da Holm era possibile la rigenerazione intermediaria del diazoammidobenzoltoluene, il quale notoriamente mediante acidi, si scompone in anilina, toluidina, fenol e cresol. Completamente incomprensibile rimase però la formazione di due uree. Poichè, se la formula I delle diazouree è giusta, come prodotto di sdoppiamento può solo risultare p- tolilfenilurea; se fosse giusta la formola II, allora non può risultare che difenilurea. La presenza però di due uree sembrava confermasse, che la diazourea risultante dal diazoammidobenzoltoluene con carbonile, fosse una mescolanza di due isomeri. Inoltre, non essendo possibile, mediante l'azione dell' isocianato di fenile sui diazoammidocomposti, una trasformazione molecolare, bisognava ammettere che il diazoammidobenzoltoluene si comportasse contemporaneamente come diazobenzoltoluidina $C_6H_5N_2.NH\ C_7H_7$ e come diazotoluenanilina $C_7H_7N_2.NH.C_6H_5$.

Laar (1) si è già pronunciato per questa idea ed ha inscritto i diazoammidocomposti fra le combinazioni « tautomene ».

Subito dopo che Holm ebbe ottenuto i suddetti risultati, noi facemmo un'osservazione, la quale sembrò spiegasse l'incomprensibile formazione delle due uree. Infatti osservammo che nello sdoppiamento delle diazource si sviluppa sempre, più o meno fortemente, l'odore caratteristico dell' isocianato di fenile. Se dunque questo corpo si formava nella decomposizione, scaldando con refrigerante a ricadere, esso si ricondensava nel refrigerante stesso e a contatto del vapor d'acqua generava la difenilurea. Se allora la diazourea, derivante dal diazoammidobenzoltoluene, avesse la formola I, il prodotto di decomposizione, p-tolilfenilurea, è naturalmente mescolato alla difenilurea, proveniente dal *carbonile* che si sviluppa.

Se si vuol intraprendere a dimostrare la costituzione di un diazoammidocomposto misto col metodo dell' isocianato di fenile,

(1) Berichte der deuts. Chem. Gesells. XIX, p. 736.

Digitized by Google

bisogna tener conto dello sviluppo di carbonile ed evitare la sua trasformazione in difenilurea.

Per spiegarci chiaramente tutte le fasi che avvengono nello sdoppiamento delle diazouree, abbiamo cominciato dapprima le nostre ricerche sulle diazouree derivanti dai *diazoammidocomposti simmetrici*. Poi abbiamo preparato le diazouree, provenienti dall'isocianato di fenile coi *diazoammidocomposti misti*, ed abbiamo determinato la loro costituzione mediante sdoppiamento.

A) DIAZOAMMIDOCOMPOSTI SIMMETRICI

Diazoammidobenzina e isocianato di fenile

Ugual numero di molecole di diazoammidobenzina ed isocianato di fenile vennero sciolte insieme in ligroina e poi leggermente scaldate. Col raffreddamento si depositò un precipitato cristallino quasi bianco. Venne purificato scaldandolo con ligroina ed etere, e il suo punto di fusione è 125°. Secondo l'analisi, il corpo ha la formola $C_{19}H_{16}N_4O$.

Gr. 0,1365 di sostanza diedero 22 c.c. di azoto umido a 19° e 727 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	17,69	17,72 %

Dal modo di sua formazione, sarebbe *diazobenzoldifenilurea:*

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NCO = CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

È sorprendente, che questa diazourea, come tutte le altre descritte in seguito, sia molto più decomponibile che i corpi analoghi della serie della benzilammina preparati da Goldschmidt e Holm. Mentre questi si sciolgono in alcoole, anche a caldo, senza alcuna alterazione, e si decompongono solo, facendo bollire con acidi abbastanza concentrati, al contrario le diazouree puramente aromatiche scaldandole con alcole, oppure con acidi anche molto diluiti si decompongono celeremente sviluppando azoto. Scaldando le diazouree, fondono tutto ad un tratto con grande sviluppo di gas.

Lo sdoppiamento venne eseguito con acido solforico molto diluito (10 %), mediante distillazione con una corrente di vapor d'acqua attraverso la mescolanza. I prodotti che distillarono con

Digitized by Google

vapor d'acqua, vennero raccolti in un recipiente. Trattando in questo modo la diazobenzoldifenilurea (2 gr.), dapprincipio si osservò un forte sviluppo di gas. Il vapor d'acqua condensato, dapprincipio aveva un odore *di carbonile* molto intenso, poi si sentiva solo l'odore di fenol. Nel distillato si depositarono quasi subito dei piccoli cristalli. Nel liquido che non distillò, ora colorato in rosso, eravi in sospensione un corpo bruno, il quale venne filtrato, lavato, asciugato e pesato (gr. 1,3). Il punto di fusione era di 232° quindi non potea essere che *difenilurea*. Infatti anche l'analisi (determinazione dell'azoto) diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1095 produssero 13,4 cc. di azoto umido a 18° e 719 mm. di pressione:

	calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O$	trovato
N	13,21 %	13,35 %

Il filtrato conteneva un po' *d'anilina* che riscontrammo colla reazione dell'ipoclorito di calcio e col punto di fusione del relativo composto acetilico. La piccola quantità di cristallini che si trovavano nel liquido distillato vennero filtrati e diedero un punto di fusione di 230°, quindi era *difenilurea*, formatasi dal carbonile che si condensò coll'acqua.

Nel liquido filtrato eravi molto *fenolo* che constatammo formando il tribromofenol.

La formazione di questi corpi si può spiegare nel modo seguente: la maggior parte della diazourea ha subito uno sdoppiamento così:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Questo modo di sdoppiamento l'abbiamo definito *diazosdoppiamento* per distinguerlo dall'altro che avviene in proporzioni molto minori e che chiamammo *cianatsdoppiamento*; cioè con rigenerazione della diazoammidobenzina si forma isocianato di fenile, analogamente come il solfocarbanilide dà il solfocarbanile:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NCO$$

La diazoammidobenzina si scompone subito in azoto, anilina e fenol. L'isocianato di fenile vien trasportato in parte col vapor

Digitized by Google

d'acqua nel distillato formando la difenilurea, un' altra parte si scompone, coll'acido bollente, in acido carbonico ed anilina.

Diazoammidobenzina e isocianato di p-tolile

La diazoammidobenzina agisce anche coll'isocianato di p-tolile formando una diazourea. Le condizioni, per la preparazione e purificazione di questo nuovo corpo, sono le stesse come per la diazobenzoldifenilurea. Il nuovo corpo è composto di fini cristalli microscopici che fondono a 134°. Dal modo di formazione sarebbe una *diazobenzolfenil-p-tolilurea*, $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_7H_7p. \end{cases}$, infatti dall'analisi: gr. 0,1048 di sostanza diedero 16,4 cc. di azoto umido a 18° e 725 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{20}H_{18}N_4O$
N	17,20 %	16,97 %

Lo sdoppiamento venne eseguito nello stesso modo come pel corpo precedente. Anche qui si constatò un forte odore di carbonile. Nel matraccio rimase un corpo che filtrato e fatto cristallizzare in alcole diluito, fondeva a 211°, quindi era *p-tolilfenilurea*. L'analisi confermò la formola $C_{14}H_{14}N_2O$:

gr. 0,152 di sostanza diedero 17 cc. di azoto umido a 20° e a 722 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	12,18 %	12,39 %

Nel liquido filtrato dalla tolilfenilurea venne costatata la presenza di *anilina* e di *p-toluidina*. Nel liquido distillato eravi una piccola quantità di un corpo solido che fondeva a 245° era certamente *p-ditolilurea*, inoltre eravi anche *fenol*. La p-tolilfenilurea deve la sua formazione al diazosdoppiamento della diazobenzolfenil-p-tolilurea; mentre la p-ditolilurea è dovuta al cianatsdoppiamento che produsse prima l'isocianato di p- tolile e questo diede l'urea. La p-toluidina deriva da quella parte di isocianato di p-tolile che non distillò con vapor d'acqua.

p-Diazoammidotoluene e isocianato di fenile.

Facendo la reazione nel modo ordinario si ottengono dei fini

Digitized by Google

cristalli bianchi aghiformi che fondono a 116°. Dal modo di formazione è una *p- diazotoluen-p-tolilfenilurea* $CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$.

Così l'analisi di gr. 0,121 di sostanza diede 18,6 c.c. di azoto umido a 20° e 714 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{21}H_{20}N_4O$
N	16,48 %	16,28 %

Nello sdoppiamento restò nel matraccio *p- tolilfenilurea* che fuse a 211° e venne identificata dall'analisi:

gr. 0,122 diedero 15,7 cc. di azoto umido a 17° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12,28 %	12,39 %

Inoltre venne constatata la presenza di *anilina* e *p-toluidina*. Nel distillato si depositò *difenilurea*, inoltre eravi anche molto *p-cresol* sciolto.

La difenilurea e l' anilina sono a considerarsi come prodotti di decomposizione dell'isocianato di fenile formatosi nel cianatsdoppiamento.

p-Diazoammidotoluene e isocianato di p-tolile

Il prodotto che si forma è costituito da bianchi cristalli aghiformi che fondono a 140°. Il corpo è *p-diazotoluen-p-ditolilurea*

$CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_7H_7p. \\ C_7H_7p. \end{cases} \\ NH.C_7H_7p. \end{cases}$.

Analisi: gr. 0,1152 diedero 16,6 cc. di azoto umido a 17° e 716 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{22}H_{22}N_4O$
N	15,73 %	15,64 %

Collo sdoppiamento rimase nel matraccio *p-ditolilurea* che dopo fatta cristallizzare fondeva a 261°. L'analisi diede infatti:

gr. 0,158 di sostanza diedero 16,6 c.c. di azoto umido a 22° e 727 mm. di pressione.

	trovato	calcolato come $C_{15}H_{16}N_2O$
N	11,36 %	11,67 %

Digitized by Google

Inoltre si constatò la *p-toluidina*, e nel distillato la *p-ditolilurea* o *p-cresol*.

Dallo studio dei diazoammidocomposti simmetrici, risulta che le diazouree, derivanti da essi mediante l'azione dell'isocianato di fenile e di p-tolile, scaldate con un acido si scompongono sempre in due modi. Da una parte ha luogo il diazosdoppiamento, dall'altra il cianatsdoppiamento. Dopo aver ottenuto simili risultati, non ci restava che d'impiegare questo metodo, dell'isocianato di fenile, per la determinazione della costituzione dei diazoammidocomposti misti puramente aromatici, e queste ricerche formano la seconda parte del nostro lavoro.

B) DIAZOAMMIDOCOMPOSTI MISTI.

1. *Diazoammidobenzoltoluene*

Questo corpo è conosciuto da lungo tempo e si forma facendo agire il cloruro di diazobenzina con p-toluidina, oppure il cloruro di p-diazotoluene con anilina. La costituzione però non è ancor ben chiarita, giacchè anche ultimamente nelle ricerche di Nölting e Binder (1), ora si comporta come diazobenzol-p-toluidina, ora come p-diazotoluenanilina, ed ora anche come una mescolanza dei due isomeri. Per determinare la costituzione, preparammo il corpo secondo le prescrizioni di Nölting e Binder, facendo agire 1 molecola di cloruro di diazobenzina con 1 molecola di p-toluidina (sospesa in una soluzione di acetato di sodio); ed anche nell'altro modo con 1 molecola di cloruro di p-diazotoluene ed 1 molecola di anilina. I preparati ottenuti nei due modi suddetti, vennero purificati facendoli cristallizzare con ligroina.

Diazoammidobenzoltoluene e isocianato di fenile.

Il diazoammidocomposto (ottenuto dal cloruro di diazobenzina e p-toluidina) venne sciolto in etere (assoluto) e scaldato colla corrispondente quantità di isocianato di fenile. La soluzione che dapprincipio era limpida, cominciò tosto a depositare molti cristallini bianchi. Dopo filtrati e purificati scaldandoli con etere, fondevano a 126°. Questo corpo osservato al microscopio era omogeneo. Dall'analisi risultò che era un prodotto di addizione di egual numero

(1) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesells. XX, 3004.

Digitized by Google

di molecole di diazoammidobenzoltoluene e isocianato di fenile. Infatti :

gr. 0,1582 di sostanza diedero 25,5 cc. di azoto umido a 21° e 715 mm. di pressione :

	trovato	calcolato come $C_{20}H_{18}N_4$
N	17,16 %	16,97

Siccome il prodotto di questa reazione era indubitatamente omogeneo, così era già escluso che il diazoamidobenzoltoluene, da cui derivò, fosse una mescolanza di due isomeri o che reagisse come tale quando la presenza d' acqua fosse esclusa. Allora non ci restava a decidere quale delle due formole $C_6H_5.N_2\,NH.C_7H_7$ oppure $C_7H_7.N_2.NHC_6H_5$, corrisponde al diazoammidocomposto. A seconda che è giusta l'una o l'altra, alla diazourea che fonde a 126° corrisponde la formula :

$$\text{I}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \qquad \text{oppure II}\quad CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Lo sdoppiamento con acido solforico, nel modo ordinario, dovea decidere. Nel primo caso dovrebbe formarsi p-tolilfenilurea come prodotto di sdoppiamento, nel secondo caso difenilurea.

Lo sdoppiamento della diazourea avvenne come pei diazoammidocomposti simmetrici. Vi fu forte svilpppo di gas e col vapor d'acqua distillò anche un po' d'isocianato di fenile che si trasforma subito in difenilurea, e molto fenol. L'urea rimasta nel matraccio essendo molto colorata, la si purificò sciogliendola in alcole e facendola bollire con cloruro di stagno ed acido cloridrico.

Siccome in tutti i tentativi di determinazione della costituzione del diazoammidobenzoltoluene, si ebbero sempre i risultati più disparati, così era importante nel nostro caso di fare una determinazione minuziosa ed esatta dei prodotti di sdoppiamento.

La suddetta soluzione alcoolica , scolorata , depositò, col raffreddamento una prima porzione di urea, poi concentrando il filtrato , si ottennero successivamente altre quattro cristallizzazioni coi seguenti punti di fusione:

Cristallizzazione	Punto di fusione
I	210°
II	210°
III	210-211°
IV	209°
V (molto colorata)	207°

Digitized by Google

Siccome il punto di fusione della p-tolilfenilurea è 211° e quello della difenilurea 235°, è evidente che nel nostro caso si formò, come prodotto di sdoppiamento, soltanto *p-tolilfenilurea*.

Per maggior sicurezza venne analizzata la frazione I e III:

Frazione I: gr. 0,0902 diedero 10 cc. di azoto umido a 18° e 723 mm. di pressione.

Frazione III: gr. 0,1592 diedero 17,8 cc. di azoto umido a 18° e 723 mm. di pressione.

	trovato	calcolato come $C_{14}H_{14}N_2O$
N	(I) 12,24 %; III 12,27 %	12,39 %

La p-tolilfenilurea e la più gran parte di fenoli, sono i prodotti del diazosdoppiamento; mentre come prodotti del cianatsdoppiamento constatammo *isocianato di fenile* in forma di fenilurea, inoltre una parte di *fenol*, il *cresol*, l'*anilina* e la *p-toluidina*.

Quindi possiamo concludere con sicurezza, che la diazourea che fonde a 126° è precisamente: *diazobenzol-p-tolilfenilurea*:

$$CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH\ C_6H_5 \end{cases}$$

; infatti solo una tale combinazione può dare i prodotti di sdoppiamento che abbiamo riscontrato:

$$CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + CO\begin{cases} NH.C_7H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Dalla costituzione della diazourea risulta inoltre, che il corpo primitivo, il diazoammidobenzoltoluene, non è altro che *diazobenzol-p-toluidina* $C_6H_5N_2.NH.C_7H_7$.

Il diazoammidobenzoltoluene, ottenuto dal cloruro di p-diazotoluene con anilina, venne pure trattato con isocianato di fenile nelle stesse condizioni, e come era da prevedersi la diazourea che ne risultò, era identica alla diazobenzol-p-tolilfenilurea, ottenuta nel caso precedente.

Diazoammidobenzoltoluene e isocianato di p-tolile

Per controllare i risultati ottenuti qui sopra, abbiamo fatto agire lo stesso diazoammidocomposto con isocianato di p-tolile e tanto in soluzione eterea come in ligroina, risultò lo stesso corpo omogeneo; nel primo caso risultarono piccoli cristalli aghiformi aggrup-

Digitized by Google

pati in mazzetti concentrici, nel secondo caso si ebbero dei piccoli prismi lucenti. Il punto di fusione fu 130° e l'analisi: gr. 0,1706 diedero 25,1 cc. di azoto libero a 17,5° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{21}H_{20}N_4O$
N	16,04 %	16,28 %

La combinazione, per analogia alla precedente, dovea essere:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \\ NH.C_7H_7 \end{cases}$$

. Infatti nello sdoppiamento si comportò come tale, e nel matraccio rimase *p-ditolilurea*. Venne purificata e scolorata come nel caso precedente e si fecero tre cristallizzazioni. La prima fondeva a 260°, la seconda a 258° e la terza (molto colorata) a 245. La p-ditolilurea fonde, se pura, a 263°. La prima cristallizzazione venne analizzata:

gr. 0,1686 diedero 18,2 cc. di azoto umido a 18° e 721 mm. di pressione:

	calcolato come $C_{15}H_{16}N_2O$	taovato
N	11,67 %	11,74 %

Gli ulteriori prodotti di sdoppiamento erano: *anilina*, *p-toluidina*, e nel distillato: *fenol*, *p-cresol*, e *p-ditolilurea* derivante dall'isocianato di p-tolile che si sviluppò.

Quindi anche dalle ricerche con isocianato di p-tolile risulta chiaramente che il diazoammidobenzoltoluene ha la formala $C_6H_5N_2.NH.C_7H_7$.

2. *Diazoammidobenzol-β-naftalina*

Questo composto venne preparato secondo il metodo di Nölting e Binder, dal cloruro di β-diazonaftalina con anilina. Per determinarne la costituzione venne trattato con isocianato di fenile in soluzione etera e poi scaldato. Tosto si separò subito una diazourea, che dopo lavata con etere, rappresentava una massa bianca di cristalli microscopici che fondevano a 123°. Dall'analisi risultò la formola $C_{23}H_{18}N_4O$. Infatti:

gr. 0,142 diedero 20,7 cc. di azoto libero a 20,5° e 714 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	15,60 %	15,30 %

Digitized by Google

Il diazoammidocomposto poteva avere la formula $C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_7$ oppure $C_{10}H_7.N.NH.C_6H_5$ e quindi la diazourea sarebbe stata:

diazobenzol-β-naftilenilurea $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, oppure *β-diazonaftatindifenilurea* $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH\ C_6H_5 \end{cases}$. Collo sdoppiamento la prima combinazione avrebbe dovuto dare β-naftilfenilurea $CO\begin{cases} NH.C_{10}H_7\ \beta \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, la seconda invece: difenilurea.

Facendo lo sdoppiamento con acidi, nel solito modo, vi fu sviluppo di carbonile, e nel matraccio rimase sospeso nel liquido un corpo solido molto colorato in rosso. Venne sciolto in molto alcole a caldo e scolorato con cloruro di stagno: lo si precipitò di nuovo diluendo con molt'acqua e il corpo quasi bianco venne cristallizzato da una soluzione alcoolica. Si formano dei piccoli prismi lucenti col punto di fusione 220-221° ; era il corpo nuovo : *naftilfenilurea*. Infatti:

gr. 0,2084 diedero 20,5 cc. di azoto umido a 17° e 723 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10,84 %	10,69 %

Per assicurarsi che questo corpo era veramente β- naftilfenilurea, lo preparammo direttamente con β-naftilamina ed isocianato di fenile. Infatti corrispondeva in tutte le sue proprietà col prodotto di sdoppiamento ; l' analisi poi ci rassicurò completamente. Infatti :

gr. 0,1232 diedero 12,5 cc. di azoto umido a 19,5° e 716 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10,94 %	10,69 %

La formazione di questo corpo nello sdoppiamento, non lascia alcun dubbio sulla costituzione della diazourea la cui formola sarebbe: $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2C_6H_5 \\ C_{10}H_7\beta \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, ed il diazoammidocomposto stesso, avreb-

Digitized by Google

be allora la formola $C_6H_5N_2.NH.C_{10}H_7\beta$ *diazobenzolnaftilamina*, e quindi è evidente che nella sua formazione con cloruro di β-diazonaftalina ed anilina, avvenne una trasformazione molecolare, come sovente succede nei diazoammidocomposti.

3. *Diazoammidotoluen-β-naftalina*

Questo composto venne preparato facendo agire cloruro di β-diazonaftalina (1 molecola) con p- toluidina (1 molecola) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato giallo venne purificato facendolo cristallizzare in una soluzione di benzina. Si formarono così dei cristalli gialli, aghiformi che fondevano a 131-132°.

Coll'analisi, la formola del corpo, risultò essere $C_{17}H_{15}N_3$:

gr. 0,128 diedero 19,2 cc. di azoto umido a 20° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	16,24 %	13,09 %

Per determinare se era p-diazotoluen-β-naftilamina $C_7H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$, oppure β-diazonaftalin-p-toluidina: $C_{10}H_7N_2.NH.C_7H_7$, lo si fece reagire con isocianato di fenile, come per gli altri composti, e si ottennero così piccoli cristalli aghiformi che fondevano a 110°. Era la nuova diazourea che coll'analisi diede la formola: $C_{24}H_{20}N_4O$:

gr. 0,1137 diedero 15,9 cc. di azoto umido a 22° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	14,96 %	14,74 %

Collo sdoppiamento risultò chiaro che il corpo era *p-diazotoluen-β-naftilfenilurea*: $CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2.C_7H_7\ p \\ C_{10}H_7\ \beta \end{matrix} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, Come prodotto di sdoppiamento risultò di nuovo β-naftilfenilurea; infatti l'analisi diede la formola $C_{17}H_{14}N_2O$:

gr. 0,1092 diedero 11,3 cc. di azoto umido a 20,5° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	11,12 %	10,69 %

Digitized by Google

4. *p-bromodiazoammidobenzoltoluen*

Questo corpo si ottiene dal cloruro di diazo-p-bromobenzina (ottenuta dalla p-bromoanilina) (1 molecola) con p-toluidina sciolta in alcole (2 molecole), e precipitando con molt'acqua. Lo si purificò facendolo cristallizzare dalla benzina e si formarono piccoli aghetti gialli, lucenti che fondevano a 126°; la composizione, secondo l'analisi, sarebbe $C_{13}H_{12}BrN_3$:

gr. 0,1234 diedero 17,1 cc. di azoto umido a 21° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	14,82 %	14,48 %

Le formule possibili per questo corpo sarebbero: $C_7H_7N_2.NH.C_6H_4Br$, oppure $C_6H_4BrN_2.NH.C_7H_7$. Facendo agire questo composto con isocianato di fenile risulta una diazourea formata da piccoli aghetti, bianchi, lucenti che fondono a 124°. L'analisi diede la formola $C_{20}H_{17}BrN_4O$:

gr. 0,1354 diedero 18 cc. di azoto umido a 23° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	14,04 %	13,69 %

Facendo lo sdoppiamento, restò nel matraccio un corpo, il quale fatto cristallizzare in alcole diede dei cristalli bianchi col punto di fusione di circa 245°: Dall'analisi risultò che era *p-bromodifenilurea* $CO\begin{cases}NH.C_6H_4Br\text{-}p\text{-}\\NH.C_6H_5\end{cases}$

gr. 0,1124 diedero gr. 0,0698 di bromuro d'argento.

gr. 0,1175 diedero 11,1 cc. di azoto umido a 24° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	26,65 %	27,49 %
N	9,91 »	6,63 »

Concentrando l'acqua madre di questo corpo, si ottenne un'altra massa cristallina con un punto di fusione di circa 245°. Dall'analisi risultò ch'essa pure era p-bromodifenilurea.

Digitized by Google

gr. 0,2134 diedero 19,5 cc. di azoto umido a 23° e 723 mm. di pressione:

	trovato	calcolate
N	9,78 %	9,63 %

Per controllare i caratteri di questo nuovo corpo, lo abbiamo preparato direttamente con p-bromoanilina ed isocianato di fenile ed infatti aveva identiche proprietà. Anche col corpo purissimo ottenuto in questo modo, il punto di fusione non fu ben decisivo. Gli altri prodotti di sdoppiamento erano *p-bromoanilina*, *anilina*, ed un po' di *p-toluidina;* nel distillato vi era poca difenilurea, ed una mescolanza di molto *p-cresol* e poco *p-bromofenol.*

Dai risultati dello sdoppiamento si può dedurre che la diazourea è *p- diazotoluen-p-bromodifenilurea* $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_7H_7 \\ C_6H_4Br \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, quindi il diazoammidocomposto sarebbe *p- diazotoluen-p-bromanilina* : $p.C_7H_7.N_2.NH.C_6H_4Brp.$ Questo corpo l' abbiamo fatto agire anche con isocianato di tolile ed ottenemmo *p-diazotoluen-p-bromodifenil-p tolilurea*: $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_7H_7 \\ C_6H_4Br \end{cases} \\ NH.C_7H_7 \end{cases}$. Sono piccoli cristalli bianchi che fondono a 129°. Dall'analisi risulta:

gr. 0,1197 diedero 14,9 cc. di azoto umido a 23° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{21}H_{19}BrN_4O$
N	13,17 %	13,23 %

5. *p-Diazoammidobromobenzina*

Da questo corpo, da lungo tempo conosciuto, si ottiene, con isocianato di fenile, una diazourea della formula $C_{19}H_{15}BrNO_4$, confermata dall'analisi :

gr. 0,1715 diedero gr. 0,0836 di bromuro d'argento.

gr. 0,1 diedero 12,8 cc. di azoto umido a 18° e 730 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
Br	20,74 %	20,25 %
N	14,18 »	14,18 »

Digitized by Google

Come si può dedurre dallo sdoppiamento, il corpo è *diazobenzol-p-bromodifenilurea* $CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_4Br \end{matrix} \\ NHC_6H_5 \end{cases}$.

Il prodotto di sdoppiamento è *p-bromodifenilurea*, confermata dal punto di fusiona e dall'analisi:

gr. 0,154 diedero 13,9 cc. di azoto umido a 18° e 727 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	9,82	9,63

Con ciò è dimostrato, che la p-diazoammidobromobenzina è da ritenersi come *diazobenzol-p-bromanilina* $C_6H_5N_2.NH.C_6H_4Br$.

Questo diazoammidocomposto reagì pure con isocianato di tolile, e si ottenne un corpo che fonde a 138° e che è *diozobenzol-p-bromofenil-p-tolilurea* $CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_4Br \end{matrix} \\ NH.C_7H_7 \end{cases}$. Infatti:

gr. 0,1018 diedero 12,9 cc. di azoto umido a 17° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{20}H_{17}BrN_4O$
N	13,81 %	13,69 %

6. *Diazoammido-p-bromobenzol-β-naftalina*

Questo composto venne preparato con cloruro di azo-β-naftalina (1 molecola) e parabromanilina (1 mol.) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato giallo si fece cristallizzare in benzina e formò piccoli prismi gialli col punto di fusione 164°.

Dall'analisi risultò la formola $C_{16}H_{12}BrN_3$:

gr. 0,172 diedero 20,6 cc. di azoto umido a 20° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	12,94 %	12,88 %

La diazourea si ottenne con isocianato di fenile in soluzione eterea. Forma degli aghi bianchi che fondono a 139-140° e la composizione è $C_{23}H_{17}BrN_4O$. Infatti l'analisi diede:

	trovato	calcolato
N	12,98 %	12,58 %

Digitized by Google

Questo corpo sarebbe quindi: *diazo-β-naftalina-p-bromodifenilurea* $CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_{10}H_7 \\ C_6H_4Br \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$. Facendo lo sdoppiamento con un acido, vi ha il solito sviluppo di carbonile, e distilla p-bromofenol. Nel matraccio, dopo il raffreddamento, si trovò un precipitato rosso misto a pagliette bianche lucenti. Si filtrò, si lavò e poi venne trattato con potassa caustica a freddo, con che vennero sciolte le pagliette bianche, che erano β-*naftol*.

Il corpo rosso venne sciolto in alcole e scolorato e purificato con cloruro di stagno: col raffreddamento si separarono dei cristalli che, dopo purificati ancora sciogliendoli in alcole, diedero un punto di fusione di 238-245°; erano *p-bromodifenilurea*. Infatti:

gr. 0,1424 diedero gr. 0,0914 di bromuro d'argento.

gr. 0,2058 diedero 18,4 cc. di azoto umido a 18° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	27,31 %	27,49 %
N	9,73 »	9,64 »

Essendo così dimostrota la costituzione della diazourea, ne risulta per conseguenza anche quella del diazoammidocomposto colla formala β-$C_{10}H_7N_2.NH.C_6H_4Br$-p.

Sarebbe quindi *diazo-β-naftalina-p-bromoanilina*.

7. *Diazoammido-p-nitrobenzina*

Questo corpo preparato secondo il metodo di Nölting e Biuder, lo facemmo agire con isocianato di fenile, ma in soluzione di benzina. Dopo aver scaldato alquanto cominciò un forte sviluppo di gas. La soluzione si colorò molto in oscuro e si depositarono molti cristalli. Vennero filtrati , lavati con benzina e fatti cristallizzare di nuovo con alcole ; si ottennero così dei cristalli giallognoli col punto di fusione 202°. Dall' analisi risultò la formola $C_{13}H_{11}N_3O_3$:

gr. 0,1504 diedero 23,1 cc di azoto umido a 25° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	16,22 %	16,39 %

Il corpo non era altro che *p-nitrodifenilurea* $CO\begin{cases} NH.C_6H_4.NO_2p \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

Digitized by Google

Siccome questo corpo era nuovo, per assicurarsi della sua costituzione, l'abbiamo decomposto con soda caustica e risultò: acido carbonico, anilina, ammoniaca e p-nitrofenol.

Quella speciale formazione diretta di p-nitrodifenilurea è spiegabile così: il diazoammidocomposto diede con isocianato di fenile una diazourea, la quale, alla temperatura della benzina bollente, si sdoppiò sviluppando azoto. Infatti anche nei seguenti nitrocomposti, abbiamo osservato che scaldandoli con benzina, si decompongono in nitroureè e resine. sviluppando azoto.

Siccome nel caso presente abbiamo ottenuto p-nitrodifenilurea, allora la diazourea che si formò come prodotto intermediario, sarebbe: *diazobenzol-p-nitrodifenilurea* $CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_4NO_2p. \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$ e per conseguenza la diazoammido-p-nitrobenzina avrebbe la formola $C_6H_5N_2.NH.C_6H_4NO_3p$. cioè *diazobenzol-p-nitranilina*.

Per poter ottenere la diazourea libera, facemmo la reazione del diazoammidocomposto con carbonile, in soluzione eterea (invece di benzina). Si formarono così molti cristalli bianchi con rag gruppamenti concentrici, che fondono a 115°.

L'analisi ci assicurò essere *diazobenzol-p-nitrodifenilurea*:

gr. 0,1197 diedero 21,3 cc. di azoto umido a 22° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato rome $C_{19}H_{15}N_5O_3$
N	19,09 %	19,39 %

Questo corpo si scioglie in benzina a caldo e si decompone sviluppando azoto e depositando p-nitrodifenilurea.

Abbiamo provato a fare lo sdoppiamento con un acido.

La reazione è abbastanza energica, però si ottiene quasi esclusivamente il cianatsdoppiamento. Nel distillato si deposita una gran quantità di *difenilurea* e nel matraccio resta una sostanza limpida e poca resina; contiene molta *p-nitranilina*. Perciò con gli acidi avviene quasi esclusivamente il seguente sdoppiamento.

$$CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_4NO_2 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases} = C_6H_5.NCO + C_6H_5N_2.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Il diazoammidocomposto rigenerato si scompone subito in p-nitranilina, azoto e fenol; mentre l'isocianato dà la difenilurea. Da ciò è evidente che lo sdoppiamento per mezzo di acidi, per que-

Digitized by Google

sti composti, non si può impiegare per la determinazione della costituzione; però in sua vece, serve benissimo l'impiego di benzina a caldo.

8. *Diazoammido-m-nitrobenzina*

Per preparare questo composto abbiamo fatto reagire egual numero di molecole di cloruro di diazo-m-nitrobenzina con anilina (sospesa in una soluzione di acetato di sodio). Il corpo giallo che si forma, fatto cristallizzare in etere dà dei prismi giallognoli appuntiti che fondono a 131°. L'analisi fece riconoscere questo corpo come diazoammido-m-nitrobenzina.

gr. 0,1447 diedero 32, 3 cc. di azoto umido a 27° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{12}H_{10}N_4O_2$
N	23,25 %	23,14 %

La soluzione eterea di questo corpo trattata con isocianato di fenile a caldo, e diluita poscia con ligroina, depositò degli aghetti ramificati quasi bianchi col punto di fusione 104°. Dall'analisi risulta:

gr. 0,1164 diedero 22 cc. di azoto umido a 26° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{19}H_{15}N_5O_3$
N	19,74 %	19,39 %

Questa diazourea, con acidi, viene sdoppiata solo nel senso del cianatsdoppiamento. Quindi per determinarne la costituzione l'abbiamo scaldata con benzina. Vi fu sviluppo di azoto e di un po' di isocianato di fenile, mentre nel matraccio si depositò un corpo giallo in quantità considerevole. Venne poi filtrato e lavato con benzina, quindi analizzato, risultò essere nitrodifenilurea:

gr. 0,1124 diedero 16,6 cc. di azoto umido a 19° e 724 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16,15 %	16,39 %

Il corpo è evidentemente *m-nitrodifenilurea*. Il suo punto di fusione secondo Brückner (1) è di 187°, noi invece lo trovammo ripetutamente 197°.

(1) Berichte d. Deutsch. Chemis Gesells. VII, 1236.

Digitized by Google

Da tutto ciò risulta evidente che la diazourea è $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_5 \\ C_6H_4.NO_2m. \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

cioè *diazobenzol-m-nitrodifenilurea*, e perciò il diazoammidocomposto sarebbe *diazobenzol-m-nitranilina* $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4NO_2$ m.

9. *Diazoammido-m-nitrobenzoltoluene*

Si ottiene dal cloruro di diazo-m-nitrobenzina (1 molecola) con p-toluidina (1 molecola) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato che dapprincipio era resinoso, dopo due ore si trasformò in una massa cristallina, che venne di nuovo fatta cristallizzare con benzina per purificarla. Si ottennero così degli aghetti lucenti di color aureo e che fondevano a 107°. L' analisi diede:

gr, 0,1316 diede 26,5 cc. di azoto umido a 16,5° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{12}N_4O_2$
N	22,16 %	21,88 %

Facendo agire questo corpo, in soluziane etera, con isocianato di fenile, a caldo, e lasciando poi evaporare nel vuoto, si ottiene una diazourea della formola $C_{20}H_{17}N_5O_3$ come risulta dall' analisi:

gr. 0,1514 diedero 25,7 cc. di azoto umido a 16,5° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	18,70 %	18,67 %

Il corpo è costituito da aghi bianchi che fondono a 96°. Anche questo composto non si può sdoppiare con acidi, quindi impiegammo benzina a caldo. Dapprima tutto si sciolse, poi vi fu un forte sviluppo di gas, e si depositò una massa solida gialla, che venne poi purificata, lavandola con benzina a freddo. Dal punto di fusione 197° e dell' analisi risultò essere *m-nitrodifenilurea*:

gr. 0,1404 diedero 21 cc. di azoto umido a 16° e 718 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16,46 %	16,39 %

Digitized by Google

Da ciò si può dedurre che la diazourea era: $CO \begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_7H_7p. \\ C_6H_4NO_2m. \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

cioé *p-diazotoluen-m-nitrodifenilurea* e per conseguenza il primitivo diazoammidocomposto sarebbe $p.C_7H_7.N_2.NH.C_6H_4NO_2$ m. cioè *p-diazotoluen-m-nitroanilina*.

10. *p-Nitro-p-bromodiazoammidobenzina*

Questo corpo l'abbiamo ottenuto facendo agire cloruro di diazo-p-nitrobenzina con p-bromoanilina sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato fatto cristallizzare con benzina diede delle pagliette rosso-arancio molto lucenti che fondevano a 184°. L'analisi diede :

gr. 0,1348 diede 22,5 cc. di azoto umido a 24,5° e 717 mm. di pressione :

	trovato	calcolato come $C_{12}H_9BrN_4O_2$
N	17,61 %	17,45 %

La corrispondente diazourea ottenuta in soluzione eterea con isocianato di fenile a caldo, è costituita da piccoli cristalli che fondono a 129° e dall'analisi risultò la formola $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$:

I. gr. 0,143 diedero 21 cc. di azoto umido a 19° e 722 mm. di pressione.

II. gr. 0,1399 diedero 21 cc. di azoto umido a 19° e 720 mm. di pressione:

	trovato		calcolato
	I	II	
N	15,96 %	16,33 %	15,91 %

Mentre le ultime nitrodiazouree davano cogli acidi quasi esclusivamente il cianatsdoppiamento , questa in discorso invece si comporta come quelle descritte in principio della memoria, cioè con acidi dà per la più gran parte il diazosdoppiamento; analogamente si comportano anche altre bromonitrodiazouree.

Facendo lo sdoppiamento della diazourea che fonde a 129°. con acido solforico diluito. si osserva un leggero sviluppo di carbonile , mentre nel matraccio rimane una massa gialla che dopo filtrata e lavata sino a che non dà più la reazione del bromo, venne fatta cristallizzare dall'alcole diluito. Il corpo fonde a 202°, il

Digitized by Google

che dimostra essere *p-nitrodifenilurea*; sicchè la diazourea sarebbe

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_4Br\,p. \\ C_6H_4NO_2\,p. \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

, cioè *diazo-p-bromobenzol-p-nitrodifenilurea*; e per conseguenza il diazoammidocomposto era p $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4NO_2.p.$ cioè *diazo-p-bromobenzol-p-nitroanilina*.

11. *m-Nitro-p-bromodiazoammidobenzina*

Venne ottenuta in modo analogo alla prececente.. Fatta cristallizzare dalla benzina diede degli aghi gialli in aggruppamenti concentrici che fondevano a 155°. L'analisi di :

gr. 0,1502 diede 24,5 cc. di azoto umido a 20° e 723 mm. di pressione.

gr, 0,1785 diede gr. 0,1056 di bromuro d'argento:

	trovato	calcolato come $C_{12}H_9BrN_4O_2$
N	17,72 %	17,45 %
Br	25,29 »	24.92 »

La corrispondente diazurea , ottenuta con carbonile in soluzione eterea a caldo , è formata da aghetti microscopici che fondono a 134°. Questo stesso corpo lo si può ottenere anche adoperando la benzina come solvente, invece dell'etere, il che già significa che è più stabiie dei composti non bromurati delle nitrodiazoammidocombinazioni. Dall'analisi risultò la formola $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$:

gr. 0,1246 diedero 18,2 cc. di azoto umido a 18° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	15,98 %	15,91 %

Facendo lo sdoppiamento con acido solforico (più concentrato che non nei casi precedenti), si osserva pure un po' di sviluppo di *carbonile*. Nel matraccio restò una massa gialla priva di bromo, la quale venne cristallizzata con alcole diluito.

Dal punto di fusione 197° e dall'analisi risultò essere *m-nitrodifenilurea*:

gr. 0,1529 diedero 22,7 cc. di azoto umido a 17,5° e 723 mm. di pressione :

	trovato	calcolato $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	15,98 %	15,91 %

Digitized by Google

Nel liquido filtrato da questo corpo, si trovò *m-nitroanilina*, poca *bromoanilina* ed *anilina*; quest'ultima derivante dalla scomposizione dell'isocianato di fenile in contatto dell'acido. Nel distillato eravi poca difenilurea e molto p-bromofenol.

Da questi risultati si può dedurre che la diazourea era: diazo-p-bromobenzol-m-nitrodifenilurea: $CO\begin{cases} N \begin{cases} N_2.C_6H_4Brp. \\ C_6H_4NO_2m. \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

Il corrispondente diazoammidocomposto avrebbe quindi la formola: p $C_6H_4Br,N_2.NH.C_6H_4NO_2$ m. e sarebbe: *diazo-p-bromobenzol-m-nitroanilina*.

12. *m-Nitro-m-bromodiazoammidobenzina*

Questa combinazione venne preparata in modo analogo alla precedente, con cloruro di diazo-m-nitrobenzina e m-bromoanilina. Per purificarla, si sciolse in benzina e si riprecipitò con ligroina. Forma dei bei aghi gialli che fondono a 106°. L'analisi di :

gr. 0,1372 diede 22,4 cc. di azoto umido a 17,5° e 718 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{12}H_9BrN_4O_3$
N	17,83 %	17,45 %

Siccome questo corpo è un po' difficilmente solubile in etere, così, per ottenere la diazourea con isocianato di fenile, abbiamo dovuto scaldare lungo tempo con un refrigerante a ricaduta. Si ottennero così degli aghetti bianchi che vennero purificati facendoli bollire con etere. Il punto di fusione era di 128° e dall'analisi risultò la formola $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$:

gr. 0,1494 diedero 22,3 cc. di azoto umido a 21° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	16,04 %	15,91 %

Lo sdoppiamento si fece come per il corpo precedente, e si ottenne nel matraccio un corpo giallo, privo di bromo, che dal punto di fusione a 196° e dall'analisi, risultò essere *m-nitrodifenilurea*.

gr. 0,068 diedero 10 cc. di azoto umido a 20,5° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	15,88 %	16,39 %

Digitized by Google

Per conseguenza la diazourea avea la formola $CO\begin{cases} N\begin{cases} N_2.C_6H_4Br \\ C_6H_4NO_2 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

era cioè: *diazo-m-bromobenzol-m-nitrodifenilurea*. Il corrispondente diazoammidocomposto sarebbe diazo-m-bromobenzol-m-nitroanilina, cioè: m. $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4NO_2$.

Non ci fu possibile di ottenere una diazourea anche con *m-p-dinitrodiazoammidobenzina*, perchè essendo molto difficilmente solubile, non ci fu possibile trovare un solvente *adatto* in cui potesse avvenire la reazione con isocianato di fenile.

Riassumendo tutti i risultati che abbiamo ottenuto sin ad ora, si vede che tutti i diazoammidocomposti misti hanno un' unica e ben determinata costituzione. E non si è autorizzati ad ammettere che si tratti di isomeri, come ciò sembrava evidente e rimarchevole in passato specialmente per il diazoammidobenzoltoluen, e neanco che si tratti di composti « tautomeri », in cui l' atomo d'idrogeno del gruppo imide oscilli fra due atomi d'azoto.

Tutte queste supposizioni non sono più ammissibili, dopo che i nostri risultati non lasciano alcun dubbio, che tutti i diazoammidocomposti danno solo *una* diazourea. Il comportamento speciale di alcuni dei diazoammidocomposti, che reagiscono in senso di due formule, è da attribuirsi alla possibile trasformazione molecolare che avviene quando si fanno le reazioni in presenza di acqua, acidi, alcali, fenoli ecc. Lo sdoppiamento del diazoammidobenzoltoluene, con acidi, in una mescolanza di anilina, toluidina, fenol e cresol, si può facilmente spiegare, quando si pensa che in liquidi acquosi, prima ha potuto formarsi un'idrato

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.N & — & N & — & N.C_7H_7 \\ | & & | & & | \\ H & & OH & & H. \end{array}$$

Questo può poi scomporsi in due modi. Un tale comportamento può spiegare, in caso di riduzione, la formazione di due basi della serie dell'anilina (1).

Le nostre ricerche danno anche una spiegazione del come si distribuiscono i due radicali aromatici dei diazoammidocomposti,

(1) Nölting e Binder— Berichte d. Deutsch. Chem. Gesell. XX, 3005.

Digitized by Google

nel complesso —N=N—NH—. Dalle nostre ricerche risulta che il gruppo $NO_2.C_6H_4.N=N$— non si presenta mai, qualunque sia il posto di NO_2. Inoltre abbiamo trovato che nei bromodiazoammidocomposti, non nitrati, il residuo bromofenile non è mai unito al gruppo diazotico, bensì sempre al gruppo imide.

Da ciò si può dedurre: *che di due radicali molto differenti, quello unito al gruppo imide è sempre il più negativo.* Ciò vale pei diazoamidocomposti che contengono puramente radicali aromatici, giacchè pei composti descritti da Goldschmidt e Holm ed ottenuti da cloruri diazotici con benzilamina, ha luogo precisamente l'opposto ed il resto benzile si unisce col gruppo imide. I suddetti risultati sono anche appoggiati dalle ricerche di A. Sarauw (2). Dalle nostre ricerche non possiamo ancora dedurre se la suddetta regola sia valevole anche per diazoammidocomposti, i cui radicali non siano molto differenti, e se invece in questo caso non abbia influenza il peso molecolare. Se si combina il residuo fenile- e tolile-, allora è questo ultimo che si unisce al gruppo imide. Con ciò però non è detto che il residuo p-tolile sia il più negattvo. Secondo Thomsen (2), l'anilina e la toluidina hanno lo stesso calore di neutralizzazione, e secondo Luginin (2) sembrerebbe che la toluidina abbia un calore di neutralizzazione un po' maggiore, e quindi il residuo p-tolile sarebbe il più positivo. Ulteriori ricerche a questo riguardo daranno una spiegazione.

Zurigo. Laboratorio chimico-analitico del politecnico.

---

(1) Berichte d. Deut. Chem. Gesell. XV, 45.
(2) Untersuchungen, I, p. 410.
(3) Jahresbericht 1877, 103.

Digitized by Google

Sull'acido ortocresolglicolico;

nota di A. OGLIALORO e G. CANNONE.

Quest'acido è stato da noi preparato in modo analogo all'acido paracresolglicolico, cioè seguendo le indicazioni date dal Giacosa per l'acido fenolglicolico.

Gr. 98 di ortocresol purissimo e gr. 84 di acido monocloroacetico si fecero fondere a bagno maria in una capsula di porcellana e poi vi si aggiunsero, a piccole porzioni ed agitando continuamente, gr. 400 di soluzione di soda, avente la densità di 1,30. In principio la reazione è molto viva, ma va in seguito sempre più rallentandosi; si osservano i noti cambiamenti di colore ed infine resta una massa cristallina molle di colore rosso-gialliccio. Abbiamo ripetuta la preparazione con le stesse quantità di sostanze ed il prodotto ottenuto nelle due operazioni venne riunito e filtrato facendo il vuoto colla pompa di Sprengel. La massa solida restata nell' imbuto fu spremuta fra carte e poi disciolta nel minor volume possibile di acqua bollente, nella quale è molto solubile. Si ebbe così per raffreddamento un deposito cristallino bianco, che venne raccolto; dalle acque madri per successive concentrazioni a bagno maria si ottennero altre due porzioni di sostanza. Queste tre porzioni vennero sciolte separatamente in acqua bollente ed acidificate con acido cloridrico. Raccolte, sempre separatamente, le tre porzioni di acido ottenute, dopo averle ben lavate, furono frazionate cristallizzando dall'acqua bollente, ed ottenemmo così 7 porzioni di acido tutte dello stesso aspetto e fusibili alla stessa temperatura di 151-152°.

Le acque madri della prima filtrazione del prodotto grezzo vennero trattate con acido cloridrico, ed il precipitato formatosi, di colore rosso bruno, fu separato e scaldato con acqua e carbonato baritico in eccesso, e filtrato a caldo. Il liquido rosso-gialliccio in questo modo ottenuto, concentrato fino a pellicola, per raffreddamento lasciò depositare una massa mammellonare di colore pure giallo-rossiccio che venne separata ed il liquido concentrato di nuovo. Si formò in tal modo una seconda porzione di sostanza simile alla prima. Le acque madri di questa seconda porzione furono trattate

Digitized by Google

con acido cloridrico ed il precipitato formatosi, raccolto e cristallizzato dall'acqua bollente, si fuse a 150-151°. Si prese allora una porzione della sostanza in mammelloni ottenuta nella prima concentrazione, e scioltala in acqua si trattò pure con acido cloridrico. l'acido ottenuto, raccolto e cristallizzato al solito dall' acqua bollente, si fuse ancor esso a 151-152°

Adunque, come chiaro si scorge da quanto sopra abbiamo esposto, nella preparazione dell'acido ortocresolglicolico tutto o quasi l'ortocresol viene trasformato.

L'acido ortocresolglicolico è poco solubile nell' acqua fredda, ma si scioglie un poco più nella bollente, dalla quale cristallizza in laminette madreperlacee fusibili a 151-152°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,211 di sostanza fornirono gr. 0,503 di anidride carbonica e gr. 0,130 di acqua;

II. Gr. 0,206 di sostanza diedero gr. 0,495 di anidride carbonica e gr. 0,108 di acqua;

III. Gr. 0,2145 di sostanza hanno dato gr. 0,5138 di anidride carbonica e gr. 0,1139 di acqua;

IV. Gr. 0,2161 di acido diedero gr. 0,5152 di anidride carbonica e gr. 0,1149 di acqua.

E perciò, calcolando in 100 parti si ha:

	I	II	III	IV
Carbonio	65,01	65,58	65,32	65,02
Idrogeno	6,84	5,83	5,90	5,90

La teoria per la formola $C_9H_{10}O_3$ vuole:

Carbonio	65,06 %
Idrogeno	5,02 »

Il sale di sodio dell'acido ortocresolglicolico, a differenza del paracresolglicolato sodico, è molto solubile nell'acqua. Infatti mentre in 100 gr. di acqua a 13° si sciolgono solo gr. 10,32 di paracresolglicolato sodico calcolato anidro; la solubilità dell'ortocresolglicolato è superiore al 40 %. Per questo motivo non abbiamo potuto farne ancora lo studio.

Sale di bario. $Ba(C_9H_9O_3)_2.4H_2O$. Questo sale fu preparato trattando a caldo l'acido con idrato baritico ed eliminando l' eccesso di quest'ultimo con una corrente di anidride carbonica. Per raffreddamento della sua soluzione calda si deposita in laminette bianchissime aggruppate, e presentano lo stesso aspetto anche le por-

Digitized by Google

zioni che si ottengono concentrando le acque madri. Cristallizza con quattro molecole di acqua, nella quale si fonde già a 120°. All'analisi ha dato i risultati seguenti:

I. Gr. 2,360 di sale idrato, scaldati per 2 ore a 125°, hanno perduto di peso gr. 0,292 (1);

II. Gr. 2,182 dello stesso sale, scaldati per 4 ore a 135-140°, subirono una diminuzione di peso di gr. 0,308;

III. Gr. 0,275 di sale fornirono gr. 0,117 di solfato baritico;

IV. Gr. 0,289 di sale diedero gr. 0,118 di solfato;

V. Gr. 0 422 ne diedero gr. 0,183;

VI. Gr. 0,591 di sale anidro diedero gr. 0,192 di solfato baritico;

VII. Gr. 0,204 ne diedero gr. 0,100:

VIII. Gr. 0,284 ne diedero gr. 0,138;

Cioè per cento:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Acqua di cristallizzazione	12,37;	14,11	—	—	—	—	—	—
Bario nel sale idrato	—	—	24,83;	24,25	—	—	—	—
Bario nel sale anidro	—	—	—	—	—	28,87;	28,82;	28,57.

Per la formola $Ba(C_9H_9O_3)_2.4H_2O$ si calcola

Acqua di cristallizzazione	13,35 %
Bario nel sale idrato	25,41 »
Bario nel sale anidro	29,33 »

Come abbiamo detto più sopra, avendo ottenuto, nel trattamento dell'acido delle acque madri del prodotto grezzo con carbonato baritico, un sale di bario sotto forma mammellonare, abbiamo voluto pure farne l'analisi per vedere la quantità di acqua che conteneva.

I. Gr. 1,110 di sale asciugato tra carta e scaldato per 4 ore a 125-130° hanno perduto di peso gr. 0,164; cioè per cento 14,77.

II. Gr. 0,179 di sale pure asciugato tra carta hanno dato gr. 0,075 di solfato baritico; e calcolando su cento parti 24,63.

Anche questo sale quindi contiene quattro molecole di acqua di cristallizzazione, e si presenta sotto un diverso aspetto solo perchè un poco impuro, infatti se si scioglie nell'acqua e si fa bollire

(1) Non si potè continuare perchè si ruppe il tubo.

Digitized by Google

per un'ora con carbone animale, si aggiunge poi, dopo avere separato il carbone, idrato baritico e si elimina l'eccesso di questo con anidride carbonica, dalla soluzione filtrata bollente si deposita per raffreddamento il sale baritico cristallizzato in laminette.

Sale di piombo $Pb(C_9H_9O_3)_2.H_2O$. Si è preparato da quello di bario trattandolo prima con acido solforico e poi con carbonato di piombo. Esso è pochissimo solubile anche nell'acqua bollente, dalla quale si deposita in piccoli cristalli prismatici bianchi contenenti una molecola di acqua. Scaldato si fonde nell' acqua di cristallizzazione, acquista aspetto vitreo e si decompone facilmente, ciò che fa anche in soluzione.

All'analisi ha dato:

I. Gr. 1,033 di sale idrato scaldati per 3 ore a 135° hanno perduto di peso gr. 0,034;

II. Gr. 0,258 di sale idrato trasformati in solfato di piombo hanno dato di quest'ultimo gr. 0,140;

Cioè per cento:

Acqua di cristallizzazione	3,29
Piombo nel sale idrato	36,90

La teoria per $Pb(C_9H_9O_3)_2.H_2O$ vuole

Acqua di cristallizzazione	3,24 %
Piombo nel sale idrato	37,24 »

Continueremo lo studio dell'acido ortocresolglicolico e dei suoi derivati, e nello stesso tempo stiamo preparando l'isomero meta.

Istituto chimico della R. Università di Napoli. Dicembre 1888.

Sul bromotimol e sopra alcuni suoi derivati;

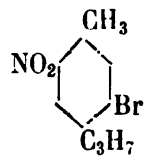
di G. MAZZARA.

In una nota « *Ricerche dirette alla trasformazione del timol in carvacrol* » pubblicata nella *Gaz. Chim. ital.* t. XVI, p. 191, descrissi un ossibromocimene ottenuto per l' azione dell'acido nitrico sul bromocimene del timol e trasformando nel nitrobromocimene il gruppo NO_2 successivamente nei gruppi NH_2 ed OH. Mi riservai nello stesso tempo stabilire la costituzione di questi deri-

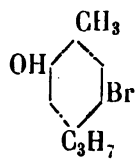
Digitized by Google

vati, per conoscere se il bromoossicimene da me ottenuto fosse da considerarsi come bromotimol o come bromocarvacrol. A riuscire nel mio intento non limitai soltanto le mie ricerche sui nitrobromocimeni, ma le estesi anche sui derivati bromurati dei timoli, cercando di ottenere direttamente questi ultimi per l' azione del bromo sul timol naturale e su quello sintetico.

Per ragioni indipendenti dalla mia volontà non posso che adesso rendere pubblica che solo una parte dei risultati da me conseguiti; e dico solo una parte giacchè i signori Fileti e Crosa (1) mi hanno prevenuto, se non nello studio, nella pubblicazione almeno dei nitrobromocimeni, dimostrando essi così che il nitrobromocimene proveniente dal timol ha la struttura:



e che perciò il mio ossibromocimene, già descritto nella citata memoria, è un bromoderivato del carvacrol:



Ed ora a confermare che io nel lasciare Torino non aveva abbandonato il pensiero di conoscere se si poteva effettuare il passaggio dal timol al carvacrol, a mezzo del nitrobromocimene, credo che basterà per il momento lo studio del bromotimol di cui faccio oggetto la seguente nota.

Bromotimol.

$$C_6H_2\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OH & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \end{matrix}$$

Armstrong e Thorpe (2) facendo agire il bromo sopra una so-

(1) *Gazz. Chim. Ital.* t. XVIII, p, 289.
(2) Jares Berichte 1876, 453.

Digitized by Google

luzione di acido timolsolforico hanno ottenuto un miscuglio di bromo e dibromotimol, col seguente processo:

Parti 230 di bromotimolato di benzoile (vedi seguito) si fanno ricadere per alcune ore con parti 250 di soluzione di potassa alcoolica al 60 %. Il prodotto della reazione, liberato dall' alcool, sciolto nell'acqua, si acidifica con acido cloridrico, e si rende dappoi alcalino con ammoniaca, facendogli subire una breve digestione su bagno maria. Dal liquido si separa una sostanza rossa-bruna oleosa, che dopo raffreddamento si rapprende in una massa solida. Questa sostanza separata dal liquido, si distilla in una corrente di vapor d'acqua, per la quale lentamente sotto forma di un liquido quasi incoloro, passa, e tosto dopo rappigliandosi in una massa bianca e cristallina. Ad averlo esente poi di quel tanto di sostanza oleosa che lo accompagna nel suo passaggio col vapor d'acqua, lo si mette dapprima ad asciugare fra carta ed indi si cristallizza dall'etere di petrolio. Si ottengono così delle grandi tavole rombiche, incolore, fusibili a 55-56°.

Il bromotimol è pochissimo solubile nell'acqua bollente dalla quale si deposita per raffreddamento sotto forma di lunghi aghi. È solubile nell'etere, nell' alcool e nella saluzione di idrato potassico.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3970 di sostanza diedero gr. 0,3326 di BrAg: cioè a dire in rapporto centesimale:

	trovato	richiesto
Br	35,64	34,93

Bromotimolato di benzoile

$$C_6H_2\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OC_6H_5CO & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \end{matrix}$$

In un pallone, congiunto ad un apparecchio a ricadere, che alla estremità opposta reca unito un tubo che pesca nel mercurio per un $^1/_3$ d'atmosfera, si riscaldano parti uguali di timol e di cloruro di benzile, dapprima a b. m., e intermittentemente, per due ore circa, indi per altrettante, alla temperatura fra 160° o 180° in bagno ad olio, e cioè fino a tanto che sia cessato lo sviluppo di acido cloridrico.

Il prodotto della reazione si lascia raffreddare in una corrente

Digitized by Google

secca di anidride carbonica, ed indi, nel pallone stesso in cui si è operato, si scioglie con 150 parti di solfuro di carbonio recentemente deacquificato con anidride fosforica. Sopra la soluzione si fa sgocciolare del bromo, avendo cura che la temperatura non si elevi di molto. Per una molecola di timol si impiega una molecala di bromo.

Il prodotto della reazione, abbandonato a se per 24 ore, si versa in una capsula, dalla quale per evaporazione spontanea si libera di tutto il solfuro di carbonio. Si ottiene così una sostanza solida, bianca-gialliccia, cristallina, che lavata dapprima con acqua, asciugata poi fra carta, si cristallizza dall'alcool ordinario, dal quale per raffreddamento si ottiene in aghetti bianchi, splendenti, fusibili a 65-66'. Questo prodotto è solubile anche nell' etere di petrolio da cui si ottiene cristallizzato pure in grossi prismi incolori fus. a 66-68° in un liquido quasi incoloro.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,7515 di sostanza fornirono gr. 0,2041 di BrAg, vale a dire per %

	trovato	richiesto
Br	24,96	24,02

Bromotimolato di acetile

$$C_6H_2\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OCH_3CO & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \end{matrix}$$

Si prepara questo composto facendo agire il cloruro di acetile sul bromotimol, scaldando il miscuglio per parecchie ore in un pallone congiunto ad un refrigerante ascendente. Il prodotto che si ottiene si presenta sotto l'aspetto di un liquido trasparente, con odore debole che ricorda insieme quello del timol e dell' acido acetico. Preparato da recente è incoloro, ma esposto alla luce assume una tinta debolmente rosea. Mantenuto per molti giorni a bassa temperatura non si è solidificato, ed ha solo acquistata una consistenza sciropposa. Scaldato con potassa in soluzione acquosa viene decomposto in bromotimol ed in acetato.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Digitized by Google

Gr. 0,3970 di sostanza diedero gr. 0,3326 di BrAg, vale a dire, in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato
Br	35,64	34,93

Bromotimolato di metile

$$C_6H_2\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ Br & (6) \end{matrix}$$

Per preparare questo etere ho sciolto una quantità pesata di bromo nell'alcool metilico e vi ho aggiunto il corrispondente peso di ioduro di metile. La reazione si è iniziata tosto ed è venuta completandosi durante il riscaldamento del miscuglio per parecchie ore su b. m. Il prodotto della reazione ho trattato con acqua debolmente alcalina, ed indi ho distillato in una corrente di vapor d'acqua. Ho ottenuto così il derivato metilico, il quale, separato dall'acqua ed asciugato sotto una campana in presenza di acido solforico, non si è solidificato malgrado sia stato tenuto per più giorni a bassa temperatura.

Esso è un liquido assai denso, incoloro, di odore debole e poco grato.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,4850 di sostanza diedero gr. 0,3706 di BrAg, vale a dire per %

	trovato	richiesto
Br	32,52	32,92

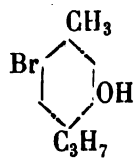
Bibromocimene. Parti 100 di bromotimol si scaldano, per parecchie ore, a bagno di sabbia, fino a quasi completa cessazione di sviluppo di acido bromidrico, con parti 46 di pentabromuro di fosforo. Il prodotto dell'avvenuta reazione si distilla in una corrente di vapor d'acqua per cui passa un olio incoloro, pesante, che bolle a 272°. Partendo da gr. 100 di timol si ottengono da gr. 18 a 20 dell'olio sopradetto: prodotto che scaldato con acido nitrico, a 1,12 densità, in tubi chiusi, alla temperatura di 180°; ed in un pallane per 36 ore, diede acido bibromotereftalico (1) fus. a 316-317° in un liquido bruno.

(1) Fileti e Crosa hanno trovato per punto di fusione dell' acido bibromotereftalico 315-316°.

Digitized by Google

Ho preparato anche l'etere etilico di quest'acido ed ho trovato come punto di fusione 123-25°. Ho constatato pure che in questa ossidazione si forma anche un'acido fus. a temperatura più bassa.

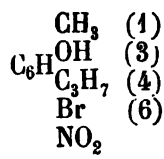
Tutti questi caratteri portano a credere che il bibromocimene da me preparato sia il p. bibromocimene, e che perciò il bromotimol abbia la costituzione seguente:



Il prodotto dell'azione del pentabromuro di fosforo sul bromotimol, che non passò colla distillazione del vapor d'acqua, e che probabilmente è il fosfato di trimonobromotimile, riscaldato con il doppio del suo peso di soluzione alcoolica di potassa al 33 %, cede il terzo circa di bromotimol.

Della descrizione di questi eteri fosforici io conto di occuparmi in seguito.

Nitrobromotimol



È stato da me insieme col Dr. Discalzo descritto (*Gazzetta Chim.* t. XVI, p. 196) un nitrobromotimol fus. a 100-101° avuto facendo agire il bromo sul nitrotimol.

Ho preparato adesso un nuovo isomero facendo agire gr. 10 (una mol.) di bromotimol, in soluzione di acido acetico glaciale, raffreddando con ghiaccio, con gr. 3,31 (una mol.) di acido nitrico fumante, densità 1,46, pure nelle condizioni di temperatura della precedente, ed in soluzione di acido acetico, versandola poco per volta. La soluzione abbandonata a se per 12 ore diede per svaporamento dei grossi prismi gialli, che separati per decantazione feci seccare all'aria fuori della luce.

Essi fondono fra 106-107°, in un liquido giallo. Sono solubili

Digitized by Google

a caldo nell'etere di petrolio dal quale si separano sottili aghi prismatici, fus. a 107-108°.

Analizzato ha dato le seguenti risultanze

Gr. 0,3746 di sostanza $\sqrt{\frac{747}{11^{\circ}}}$ cc. 18,80 di azoto $\sqrt{\frac{76}{0}}$ cc. 14,7883 dati dai quali si calcola la composizione centesimale seguente:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
Azoto	4,96	5,12

Dalle ultime porzioni, provenienti dalla evaporazione spontanea della soluzione acetica, si separò un olio rosso-bruno, solubile molto a freddo nell'etere di petrolio, e che io presuppongo essere un isomero di quello sopra preparato.

Tra breve pubblicherò più dettagliatamente i risultati dello studio di questi nitrobromoderivati del timol.

Laboratorio di Chimica Generale, Università di Parma. Dicembre 1888.

Digitized by Google

La *Biblioteca dell'Elettricità* pubblicata dagli Editori della Rivista settimanale illustrata di Milano (Galleria V. E., 79) « L'ELETTRICITA' » (un anno L. 12) si è arrichita di un nuovo volume, che, a giudicare dal titolo e dagli autori, promette di riuscire assai interessante.

Esso è: = L'Elettricità, *Commentario teorico sperimentale sulle macchine e gli apparechi elettrici, compilato dal prof.* VOLTA *e dall'Ing.* R. PENSO, *con elenchi di apparecchi* in vendita presso la Società Elettrica Industriale Franco-Italiana di Milano (Viale Venezia, 12).

Questo volume costituisce, meglio ancora che uno dei soliti manuali non sempre alla portata di tutti, un vero trattato popolare e pratico di scienze elettriche. Popolare, perchè dettato in modo intelligibile a tutti; pratico, perchè dà le norme più essenziali, ed alle quali più di frequente bisogna ricorrere nell'uso degli apparecchi elettrici. Di questi poi, e dei relativi accessori, si troveranno indicati anche i prezzi, e ciò varrà a dare un' idea adeguata del costo di un dato impianto elettrico, cosa sempre trascurata sin qui nei trattati e nei manuali, mentre tutti hanno bisogno di sapere quanto spenderanno per avere i vantaggi inerenti a questa o quella applicazione dell'elettricità. Con tal metodo non sono più possibili le delusioni; ognuno sa in anticipazione la spesa che dovrà incontrare, e molti, i quali credevano che non avrebbero forse mai potuto procurarsi un apparecchio elettrico, ritenendolo costosissimo, ora potranno capacitarsi come, se certe applicaziani dell'elettricità sono ancora un lusso, altre invece sono le ausiliarie di molti mestieri e possono economicamente introdursi nelle più modeste abitazioni. Un bel volume di più che 300 pagine, ricco di molte incisioni, L. 2.

Digitized by Google

AVVISO

Si avvertono i signori Medici e Farmacisti che i sottoscritti, gli unici fabbricanti della brevettata ANTIPIRINA del DR. KNORR, fecero applicare sulle etichette delle scatole d'ANTIPIRINA del DR. KNORR, un fac-simile delle firma dell'inventore Dr. *Knorr*.

Su ciascuna ettichetta portante la nostra marca di fabbrica debitamente registrata e rapprentante un leone, apparirà seguente firma:

etampata in rosso attraverso il leone.

Soltanto l'ANTIPIRINA del Dr. *Knorr* ha servito agli esperimenti dei medici i cui risultati furono pubblicati.

Si prega quindi di diffidare delle contraffazioni, tanto per la vendita, quanto per l'uso personale, e ciò non solamente per non incorrere in cause giudiziarie, ma altresì in vista degli effetti nocivi alla salute.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(Germania) **a Hocchst s/ Meno**

SOCIETA DI NEWPORT

per la fabbricazione

DELL'ALUMINIO ED ACCIAJO FUSO

Newport, Kentucky, U. S. A.

FABBRICANTI DI

ACCIAJO FUSO ALUMINO A FUOCO APERTO

Lamiere per caldaie, fasciame di bastimenti e per serbatoj; masse tonde, piane e cilindriche, acciajo a T e verghe per tram, acciajo a I per travi, canali, angoli ed a T; fusioni per vagoni, locomotive, macchine e per cannoni fino a 12 tonnellate.

Specialisti ed appaltatori per la erezione di fonderie di Aluminio e raffinerie, producendo Aluminio puro colla nostra nuova sostituzione, processo continuo senza sodio. Un impianto della capacità da 5 a 25 tonnellate al giorno, con fornace di acciajo con rivestimento ad acqua, Condensatore, Convertitori etc., tutto completo e provato prima di lasciare il nostro Stabilimento. Impianto da 5 tonnellate, caricato sui vapori. Cincinnati, Ohio, $5,750,00. 10 per cento. Fusioni in Acciajo Aluminio, masse tonde, piane o cilindriche, $25 00 per 100 libbre. Ordinazioni per fusioni in Aluminio di qualunque grandezza fino al peso di 2 tonnellate riceveranno pronta attenzione

Stabilimento per provare, fondere e raffinare in opera a Newport, Ky, fino dal 1875. Cinque impianti di 5 a 25 tonnellate di capacità, in opera e di buona riuscita.

Uffici succursali

Bank of Commerce Bldg., St. Louis, Mo.	Mason Bldg. Boston, Mass.
Howe Insurance Bldg. Chicago, Ill.	Tribune Bldg., New York.
Chamber of Commerce Bldg., Pittsburg Pa.	Bank of Commerce Bldg., San Francisco, Cal.

MANUEL-AGENDA

des fabricants de Sucre et des Distillateurs

DI CH. GALLOIS E F. DUPONT.

Parigi, Via Maubeuge N. 81 e Via de Dunkerque N.24.

Digitized by Google

ANNO XVIII, 1888. FASCICOLO X.

APR 18 1889

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Pag.

L. DE BLASI — *La tifotoxina del Brieger* 521

P. N. ARATA E F. CANZONERI — *Studio sulla vera corteccia di Winter* 527

R. LEPETIT — *Sulle reazioni fornite da campioni tinti* . 540

G. DE VARDA — *Studi sui pirroli terziarii (II nota)* . . 546

Pag

G. MAGNANINI — *Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo assimmetrico* 548

G. CIAMICIAN E F. ANDERLINI — *Sull' azione del ioduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo* 557

V. OLIVERI — *Sintesi dell'acido idroatropico* 572

PALERMO

UFF. TIPOGRAFICO DI MICHELE AMENTA

Via V. E. Palazzo Colonna, N. 431

1888

Pubblicato il 15 febbraio 1889

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
APR 18 1889
LIBRARY

La tifotoxina del Brieger;

di L. DE BLASI.

Gli splendidi risultati ottenuti in questi ultimi anni con le vaccinazioni profilattiche, i lavori dello Chauveau, del Roux e dello Chamberland sul carbonchio, di Charrin sul bacillo piocianico, del Roux e dello Chamberland sul liquido di cultura del vibrione settico (1), e di molti altri, contribuiscono sempre più a farci ammettere la produzione da parte dei microrganismi di sostanze tossiche, dovute alla decomposizione degli albuminoidi del mezzo in cui vivono.

Però se questa idea, che può sino a certo punto riattacarsi alla dottrina umorale degli antichi, s'impone oggidì nella scienza, i metodi per l' estrazione di queste sostanze tossiche o ptomaine son ben lungi dall'avere raggiunta la perfezione desiderata.

Dopo i classici lavori del Selmi sulla produzione di alcaloidi velenosi nella putrefazione. una grande serie di ricerche di simil genere si sono succedute specialmente in Francia ed in Germania; basta a tal uopo ricordare i lavori del Gauthier, dell' Etard, del Liebermann, Brouardel, Boutmy, Dragendorff ecc.

Dall' altra parte, quasi contemporaneamente ai lavori del Selmi, il prof. Paternò (2) fu il primo ad osservare che dai liquidi dell'organismo, da tutti i vegetali, compresa la paglia ed il fieno, dal pane, dalle pere, applicando i metodi di Stas-Otto e di Dragendorff per estrarre gli alcaloidi, si ottenevano degli estratti con parecchie delle reazioni, del resto punto caratteristiche e speciali delle ptomaine.

Coppola (3), Mosso e Guareschi (4) Marino-Zuco (5) venivano

(1) Comptes rendus. Accademie des sciences e Annales de l'Institut Pasteur, 87-88.

(2) *Gazz. Chim.* t. 12.

(3) *Gazz. chim.* t. **12**, **13**, **14**.

(4) Rivista di chimica medica e farmacia, vol. I, p. 133.

(5) *Gazz. chim.* t. **13**.

Digitized by Google

alla conclusione che le ptomaine ottenute con i processi di Dragendorff e di Stas-Otto erano per la massima parte dovute al trattamento chimico, per lo sdoppiamento delle lecitine sotto l'influenza degli acidi (ac. solforico). Ed il prof. Olivieri (1) sperimentando su cultura pura di bacilli di Koch, ottenne le reazioni degli alcaloidi con il metodo di Dragendorff, mentre ebbe risultati negativi col metodo dello spossamento diretto, infirmando così i risultati ottenuti dal Pouchet (2) sulle deiezioni dei coleresi e su culture pure di bacilli di Koch; da Williers (3) sugli organi dei colerosi; da Nicati e da Rietsch sul sangue dei colerosi e su culture pure di bacilli di Koch.

In questi ultimi anni Brieger (4) con metodi speciali ha isolato dalla fibrina, dalla carne, dal pesce e dal formaggio putrefatto, dal cadavere in putrefazione ed infine da culture pure di microbi patogeni, un gran numero di basi.

Questi metodi di estrazione del Brieger, per quanto si differenziino da quelli di Stas-Otto e di Dragendorff, non isfuggono tuttavia ad alcune osservazioni.

Come si è detto sopra, la principale obbiezione che si faceva a quei metodi era che la produzione delle ptomaine fosse dovuta allo sdoppiamento degli albuminoidi per l'azione degli acidi (acido solforico), tanto che con lo stesso trattamento, ma senza acidificare, si ottenevano risultati negativi, quantunque il mezzo fosse alcalino e dovesse supporsi che queste sostanze vi si trovassero allo stato libero. Ed il Brieger in quasi tutti i suoi metodi di estrazione, acidifica; solo che invece di usare l'acido solforico adopera l' acido cloridrico. Di più mi pare che l'avere il Brieger isolato dalla stessa cultura fino a sei basi, di cui più di una tossica (tetanina, spasmotoxina, toxina nel tetano, methylguanidina, prima e seconda toxina, colina, cadaverina e putrescina nel colera), mal si accordi colla specificità dei microrganismi.

Essendomi varie volte occupato del bacillo di Eberth ed avendone studiata l'azione patogena sugli animali, che, per non avere il tifo riscontro negli animali da laboratorio, è stata diversamente interpretata dai varii autori, ho voluto vedere con un lavoro di

(1) *Gazz. Chim.* t. **15**.

(2) Comptes rendus 1884, p. 847, 1885, p. 220.

(3) l. c. 1885, p. 510.

(4) Untersuchungen über Ptomaine (Berlin 1886). Ueber ein neues krampfeverursachendes Ptomaine (Berich. der deut. chem. Ges. Jahrgauz XIX Heft, 18).

Digitized by Google

raffronto, che, per quanto mi sappia, non è stato fatto da altri, se la base ottenuta dal Brieger dalla cultura in brodo del bacillo di Eberth sia un speciale prodotto tossico dovuto all'azione decomponente che questo microrganismo esercita sulle sostanze albuminoidi, ovvero, potendosi collo stesso metodo ricavare da' culture di microrganismi non patogeni, sia dovuta al trattamento chimico (azione del calore e dell' acido cloridrico).

Quindici litri di brodo della stessa composizione di quello che adopero per le vaccinazioni antirabbiche (1) furono distribuiti egualmente in tre grandi bottiglie di Erlenmeyer, sterilizzati per tre giorni, mezzora ogni volta e tenuti poscia per 10 giorni alla stufa a 37°. Quando fui certo della sterilizzazione, non essendosi il brodo per nulla intorbidato, feci innesto in due di quelle bottiglie, che indicherò 1ª e 2ª con una cultura pura di bacilli di Eberth, ricavata dal sangue della milza di un tifoso e diligentemente controllata con passaggi su patate; e nella terza bottiglia (3ª) con cultura di micrococcus candicans, ricavata dall'aria; ho a bella posta scelto questo microrganismo che non fonde a primo tempo la gelatina, che non è saprogeno e la cui cultura in brodo, inoculata anche in grande quantità a conigli ed a porcellini d'India non mostra azione patogena.

Posti i tre vasi nella stufa a 37°, ve li lasciai per 40 giorni e prima di passare alle mie ricerche, ebbi cura di verificare mediante culture piatte, che vi si era sviluppato soltanto il microrganismo che vi inoculai; quindi li ho sottomessi a trattamenti diversi.

1ª Bottiglia — *Cultura in brodo del bacillo di Eberth trattata per spossamento diretto.*

Ho fatto queste prime ricerche per vedere se mi era possibile ricavare in tal modo qualche base tossica, avendo osservato che la cultura sterilizzata col metodo di Tyndall ed inoculata a conigli mostrava azione patogena.

(1) Un chilogrammo di carne di vitella con due litri di acqua distillata è tenuto per 4 ore nella stufa a vapore d'acqua di Koch: quindi si passa al torchio e si filtra: si aggiunge 0,5 % di cloruro di sodio e q. b. per renderlo leggermente alcalino di soluzione satura di corbonato di soda. Si sterilizza per una mezzora e poi si filtra da capo. Si ottiene così un brodo limpidissimo.

Digitized by Google

Ho adoperato come solventi l'etere ed il cloroformio.

L'etere fu prima lavato con acido solforico purissimo e poi con acqua distillata sino a scomparire la reazione acida ; fu poi trattato con cloruro di calcio e distillato su questo. Il cloroformio fu anche lavato con acido solforico purissimo e poi con acqua distillata; si tenne per due giorni con cloruro di calcio e poi fu distillato ; prima di usarlo si trattò con carbonato di potassa fuso, si lavò con acqua distillata e poi si filtrò.

I cinque litri di brodo , a reazione nettamente alcalina , furono a varie riprese agitati prima con etere e poi con cloroformio, in modo da avere un estratto etereo ed uno cloroformico.

a) L'estratto etereo veniva trattato con acqua acidificata con poche gocce di acido cloridrico ; la soluzione cloridrica si alcalinizzava con idrato sodico e poi si riprendeva con etere; questo si lavava con acqua distillata e poi si distillò.

Il residuo (con un po' di etere) acidificato, trattato:

Con acido fosfomolibdico diede leggera colorazione verdognola;
Con ioduro mercurico potassico precipitato giallo rossastro;
Con acido tannico, niente;
Con cloruro platinico, niente;
Con ioduro di potassio iodurato; precipitato giallo;
Con bicloruro di mercurio; precipitato bianco.
Con ioduro di bismuto e di potassio; niente.

L'etere distillato , trattato con acqua acidulata e questa con bicloruro di mercurio, non fornì reazione alcalina.

b) L'estratto cloroformico, come l'etereo, venne dibattuto con poca acqua acidificata con HCl e la soluzione acida ripresa con etere. Il residuo etereo trattato parimenti come l'estratto *a* non diede alcuna reazione , tranne una leggera colorazione verdognola con l'acido fosfomolibdico.

2ª Bottiglia — *Cultura in brodo del bacillo di Eberth, trattata col metodo di Brieger*

I cinque litri di cultura in brodo a reazione nettamente alcalina, si acidificarono leggermente con HCl. Si svaporò quindi a bagno maria sino a consistenza sciropposa , avendo cura che durante l'evaporazione conservasse la reazione acida. Si riprese con alcool assoluto per diverse volte e la soluzione alcoolica si precipitò con bicloruro di mercurio. Il precipitato disciolto nell'acqua

Digitized by Google

si sottomise all' azione di una corrente di idrogeno solforato per togliere il mercurio, che si separò per filtro. Il liquido filtrato fu svaporato a bagno maria ed il residuo, ripreso varie volte con alcool assoluto, fornì una soluzione alcoolica che si divise in due parti :

α) Una svaporata e ripresa con acqua venne trattata con gli stessi reattivi con i quali si trattarono le porzioni *a* e *b* e si ebbero le seguenti reazioni:

Con acido fosfomolibdico; precipitato bianco;

Con ioduro di potassio e di mercurio; precipitato bianco giallastro;

Con ioduro di potassio e di bismuto ; precipitato bruno rosso;

Con acido tannico; niente;

Con ioduro di potassio iodurato; precipitato bruno.

β) L'altra porzione trattata con cloruro platinico non diede alcun precipitato, mentre con cloruro d'oro fornì un precipitato di colore giallognolo.

Esso è in prismi esagonali e disseccati sotto campana sopra acido solforico mi fornì i seguenti risultati:

gr: 0,2766 di sostanza calcinata in crogiuolo di platino diedero gr. 0,1117 di oro. Cioè in cento parti:

Oro 40,38

3ª Bottiglia—*Cultura in brodo di micrococcus candicans trattata col metodo di Brieger.*

I cinque litri di brodo a reazione nettamente alcalina furono leggermente acidificati con HCl, e svaporati a bagno maria sino a consistenza sciropposa , furono varie volte ripresi con alcool assoluto.

L' estratto alcoolico fu precipitato con bicloruro di mercurio ed il precipitato, ridisciolto in acqua, trattato con idrogeno solforato e poi filtrato, fu svaporato. L' estratto acquoso così ottenuto si riprese varie volte con alcool assoluto e poi se ne fecero due porzioni, una alcoolica ed una acquosa.

c) La soluzione alcoolica con cloruro platinico e con cloruro d'oro non diede alcun precipitato.

d) La soluzione acquosa.

Con acido fosfomolibdico, con ioduro di potassio e di mercurio, con ioduro di potassio e di bismuto , con acido tannico non

Digitized by Google

diede alcuna reazione; solo con l'ioduro di potassio iodurato si ebbe un leggero precipitato bruno.

Azione sugli animali

I fenomeni prodotti sui porcellini d' India dall' inoculazione della soluzione acquosa dell'estratto della bottiglia (2), resa neutra con idrato sodico, sono identici a quelli descritti da Brieger.

Pochi minuti dopo che si è inoculato nel cavo peritoneale un cmc di questa soluzione (non fu determinata la quantità dell'alcaloide) gli animali presentavano abbondante ptialismo ed epifora, midriasi, emissione di fecci diarroiche; la respirazione si faceva più accelerata.

Dopo una mezz'ora pigliavano il decubito posteriore e poscia il laterale: se si rimettevano sulle loro gambe, riprendevano subito la primitiva giacitura. In seguito la respirazione andava mano mano rallentandosi, i battiti cardiaci divenivano meno frequenti e l'animale moriva dopo 2-3 ore. All'autopsia non ho trovato alcuna alterazione organica, tranne un leggero arrossamento della mucosa intestinale; il cuore era sempre in sistole.

Nei conigli ho osservato soltanto un leggero ptialismo; anche iniettando il doppio della soluzione, gli animali sono sopravvissuti, non presentando alcun altro fenomeno.

La soluzione acquosa della bottiglia (3), resa neutra con idrato sodico ed inoculato nel cavo peritoneale a conigli ed a porcellini d'India non produsse alcun fenomeno morboso.

CONCLUSIONI

Dalle sopradescritte esperienze possiamo conchiudere:

1. Che con il motodo dello spossamento diretto non si è potuto isolare sostanza alcaloidica a reazioni determinate.

2. Il metodo di Brieger appresta il mezzo di potere isolare questa sostanza ed i risultati negativi ottenuti applicando lo stesso metodo a cultura in brodo di microrganismo non patogeno, dimostrano che la sostanza tossica ricavata dalla cultura del bacillo di Eberth, se non è, per come venne estratta, dovuta all' azione che questo germe esercita sugli albuminoidi deve tuttavia attribuirsi al germe stesso l'averne determinato il primo prodotto di trasformazione, che successivamente l' acido cloridrico ed il calore convertì nel corpo più stabile, quello da noi isolato.

Digitized by Google

Il fatto che delle due vecchie culture, filtrate sulla porcellana o sterilizzate col metodo di Tyndall, mentre quella del tifo uccide gli animali, quella del micrococcus candicans è completamente innocua, non parla in favore della formazione delle sostanze alcaloidiche, perchè può darsi benissimo che dati microrganismi nel loro sviluppo secernino o dian luogo nella decomposizione dei mezzi nei quali vivono a sostanze venefiche di carattere neutro, che col metodo di estrazione delle ptomaine non possono essere isolate.

Palermo, ottobre 1888.

Studio sulla vera corteccia di Winter;

(*Drymis Winter-Forster*)

dei prof. P. N. ARATA e F. CANZONERI.

Già sono alcuni anni uno di noi, profittando di un viaggio che fece il suo amico Dr. Berg al Chilì, lo incaricò di procurargli una certa quantità di *Corteccia di Winter vera*, allo scopo di determinarne la composizione, finora molto dubbia, per la confusizione che si ha fatta tra piante distinte, designate collo stesso nome volgare nelle diverse regioni Sud-Americane, ove crescono, e anche per l'applicazione erronea del nome scientifico della corteccia magellanica a piante che appartengono a famiglie distinte.

Il Dr. Berg, infatti, al ritorno portò una certa quantità di corteccia di Winter, proveniente dallo stretto di Magellano, la cui autenticità quindi non permetteva alcun dubbio, e sulla quale fu, fino d'allora, iniziata e compiuta buona parte del presente lavoro, che per difetto di tempo e per altre cause è rimasto sospeso finora, in cui abbiamo pensato di completarlo alla meglio e pubblicarlo per non sacrificare una massa di lavoro che se non altro può avere l' utilità di spianare la via ad uno studio più largo che si volesse intentare sulla radice di Winter.

*
* *

I primi campioni di corteccia di Winter furono introdotti in Europa dal capitano Juan Winter, comandante della nave Isabella che faceva parte della spedizione del celebre capitano Francesco Orake nei mari australi, avvenuta nel 1577 per ordine della regina Isabella d'Inghilterra.

Digitized by Google

Tre delle navi di Drake passarono nel settembre 1578 lo stretto e furono sorprese nel Pacifico da una tempesta per la quale una di esse, il *Marigold*, andò perduta. Il Pelicano, comandato da Drake, fu trasportato verso il Sud, mentre la *Isabella* di Winter dovette ritornare in Inghilterra. Nel viaggio di ritorno fece scalo nello stretto di Magellano, ove rimaso un mese per attendere alla cura dei suoi marinari affetti di scorbuto, per il cui trattamento usarono di una corteccia acre ed amara in decozione o macerandola con miele, e sempre con ottimi risultati.

Portarono in Europa una certa quantità di quella corteccia che presentata al celebre botanico francese Carlo de Léeluse fu da questi descritta e chiamata ad onore del suo scopritore *Corteccia di Winter*. (*Libri Exoticorum* 75 — *A Murray*. *App. Med.* IV, 559).

Altri navigatori olandesi, Sebaldo de Weerdt e Von Noort portarono in Europa campioni di tale droga, che restò così incorporata alla materia medica col nome datole da Lèeluse, quantunque non si conoscessero i caratteri botanici dell'albero che la produceva. Sloane nel 1693 pubblicò una figura dell' albero, per una mostra che gli fu portata dallo stretto da un medico Handisyd che l'avea adoperato con esito per curare lo scorbuto.

Il padre Fenillée nella p. 10 e tav. VI della *Histoire des plantes medicinales*, pubblicata nel tomo 3° del *Iournal des Observationes physiques, mathematiques et botaniques* — Paris 1725, descrive un *Boighe Cinnamonifera* che secondo De Philippi è lo stesso albero che produce la corteccia di Winter, quantunque l' autore mostri ignorare l'analogia tra l'una e l'altro non facendone menzione.

Il comandante Byron nel suo *Viaggio intorno al mondo* — (Madrid 1769 p. 62) la menziona segnalandone le proprietà che le erano attribuite.

Erano scorsi due secoli senza che la storia botanica dell'albero uscisse dallo stato primordiale in cui si trovava, quando Giovanni Reinaldo e Giorgio Foster, botanici della spedizione del 1772-75 nelle isole e mari australi, lo incontrarono di nuovo nello stretto di Magellano e Terra del Fuoco, denominandolo *Drymis Ninteri* da Δριμνς (sapore acre) descrivendolo nel *Nov. Aet. Upsal.* III 181 e nell'opera *Characteres generum plantarum* (Lond: 1776).

Solander fece in seguito un altra descrizione con esemplare della planta.

Il padre *Molina* (*Saggio sulla Storia Naturale del Chili* Bologna, 1810 p. 160 e 290) la descrive egualmente.

Digitized by Google

Posteriormente De Candolle, Kunth, Saint-Hilaire, Hoocker e Miers la studiarono e ne confermarono il genere Drymis datole da Forster.

In quel tempo si conosceva in America solo una specie di Drymis procedente dallo Stretto di Magellano, posteriormente si notarono in queste regioni americane forme differenti della stessa pianta che si ritennero come specie nuove e si chiamarono : *Drymis* , *chilensis* , *tranatensis* , *mexicanae*. Però tutte queste piante erano considerate come identiche nella medicina domestica e usate col nome volgare di *Canelo* dai Chileni, di *Boighe* dagli Arancani, di *Casca d'Anta* o di *Tapir* dai Brasiliani , animale quest' ultimo che secondo essi svelò ai naturalisti le sue proprietà medicamentose poichè soffre frequentemente di coliche e in questo stato strappa e mastica la corteccia per curarsi.

Bompland nel 1814 incontrò nella Nuova Granata il Drymis, dove porta volgarmente il nome di *Melambo* o *Malambo*. Però dobbiamo osservare che lo stesso nome volgare deve essere applicato a piante differenti, mentre Karsten (Linneo XXVIII (1857) p. 418, Flar. Colomb. 25 tab. 13) descrive altro Malambo col nome di *Croton Malambo* pianta che cresce nelle coste di Venezuela e Nuova Granata dove la corteccia gode fama di digestiva , stomacale , febrifuga e tonica.

Questa diversità di nome produsse necessariamente la confusione di cui parlammo sopra e che aumentò a tal punto che nel commercio di specie e di droghe si aveva sostituito la vera corteccia di Winter con altre appartenenti ad alberi diversi e principalmente colla *Cannella alba*, confusione che rispetto a quest'ultima pianta fu rilevata dai lavori di Weissbeek, Henkel e Hambury. Quest' ultimo dimostrò che la falsa corteccia di Winter era una Canelàeca delle Antille che si chiamava scientificamente *Cinnamodendron corticosum-Miers*. e diede il mezzo per distinguerla dalla vera *Drymis Winteri*.

Gli americani considerano il Boighè o Voighè come albero sacro e del maggior rispetto. Celebrano alla sua ombra riunioni e parlamenti in cui si decidono quistioni della più grande importanza per le famiglie e la tribù intera e in cui si tratta della pace e della guerra, o si risolvono le invasioni nei territorii nemici per ruberia e saccheggio dei beni lontani.

Simbolo di pace e di giustizia tiene una grande importanza in tutte le cerimonie religiose e un uomo armato di rami di quest'albero non invoca invano l'armonia e la misericordia di coloro

Digitized by Google

che esaltati dalla passione vogliono metter tutto a sangue e fuoco.

Gli astrologhi e indovini della Tribù si valgono di esso per conseguire i loro fini, e soddisfare all' esigenze della loro professione.

Vivono in *toldal* (tende) circondate da questi alberi, sulla loro cima consultano le ispirazioni che dicono aver avuto, e dai suoi rami danno le risposte che interessano all'individuo, alla famiglia o alla tribù.

Il padre Feuillé riferisce che la strega, come le antiche Pitonisse, sopra l'albero fa invocazioni allo spirito maligno, mentre gli indiani inginocchiati e prosternati aspettano le sue parole, sparge ceneri e rami ai quattro venti e pronunzia quindi la risposta che è ricevuta con grida dalla moltitudine la quale si abbandona all'allegria e all'ubbriachezza che coronano sempre questo atto.

Nell'economia domestica è usata, nel Brasile e in altri paesi americani, come condimento delle vivande in sostituzione del pepe e della cannella. Come medicamento è usato dagli indigeni per combattere i mali di stomaco e la paralisi, che curano mercè bagni fatti con la decozione delle sue foglie e della corteccia.

Lo stesso decotto serve per combattere il dolor di mola per lavare le ulcere di carattere maligno, e per curare il cancro.

Una decozione forte si adopera per curare la scabbia e contro lo scorbuto, le erpeti, ed opera come detergente in caso di ulcere maligne. Le si attribuisce pure la proprietà di purificare le acque putrefatte riducendole potabili.

Nelle arti è stato messo anche a profitto: per mezzo di una decozione dei suoi rami l'indigo riprende il suo colore primitivo quando comincia ad inverdire. Il suo legno serve alla costruzione di mobili che resistono al tarlo e la sua corteccia è stata usata come mordente per il tannino che contiene.

*
* *

Il celebre botanico Eichler nella monagrafia già pubblicata nella dispensa XXXVIII, p. 138 della *Flora Brasiliana di Martius*, sulla pianta di cui parliamo, ammette cinque varietà che denomina: Drymis: *Magellanica*, *chilensis*, *granatensis*, *revoluta* e *angustifolia*.

Si trova sparsa in tutta l'America, dal Messico sino alla Terra del fuoco. Albero grosso e di altezza variabile secondo le regioni in cui cresce, con rami che nascono a gruppi di quattro, in croce, e si estendono obliguamente sopra i lati formando una cima arrotondata di bell'aspetto. La corteccia si presenta sotto forma di

Digitized by Google

tronchi scanalati ricurvi e arrotolati sopra essi stessi di lunghezza variabile.

Il spessore varia tra $^1/_2$ e 3 centimetri ; il colore è qualche volta cenerino e la superficie esterna coperta di licheni, ma in minutaglia presenta una colorazione bruna rossastra nella parte interna. La stessa è solcata da larghe strie longitudinali molto marcate e da fenditure profonde prodotte dalla forte contrazione che ha sofferto al seccarsi. La *frattura* della corteccia è terrea; il suo sapore è amaro picante e perfino bruciante , il suo odore è grato nella corteccia fresca, e ricorda la terebentina e i garofani.

Le analisi chimiche che si son fatte della corteccia di Winter son varie e le presentiamo tutte perchè il lettore si possa ancora meglio convincere della confusione che si è fatta tra le differenti cortecce che sono state introdotte e vendute in Europa col nome di Corteccia Magellanica e di Winter.

La prima analisi pubblicata è quella di Henry (Journal de Pharmacie, 1819, p. 48) e dà la seguente cifra per 100 di materia:

Olio volatile acre e bruciante	1,2
Resina solida, rosso-bruno di sapore acre e solubile in alcool ed etere.	10,0
Materie coloranti e tannino che azzurra i persali di ferro	9,0
Amido	1,6
Acetati, solfati e cloruri di potassio, di ossido di ferro	

Berzelius (nella sua opera , *edit. di Valerius* , t. 3, p. 125) parlando della *Winteriana Canella* (!) dice: secondo un' analisi di Henry la corteccia di Canela bianca, o di Winter, contiene un olio volatile acre, un estratto colorato, una materia estrattiva che non è solubile nell'acqua bollente, gomma , amido, albumina vegetale, acetato, ossalato e cloruro di calcio e potassio e fibra legnosa. Più tardi Petroz e Robinet hanno trovato invece di estrattivo colorato ed estratto solubile in acqua bollente altre due sostanze e sono arrivati inoltre allo stesso risultato di Henry.

Queste due sostanze consistono di uno zucchero speciale, di un estratto molto amaro che godono entrambe di proprietà speciali. Per ottenere queste due sostanze si svapora il decotto della corteccia a consistenza di estratto, avendo cura di eliminare la resina che si deposita per evaporazione.

Il residuo secco è trattato con alcool anidro che scioglie la so-

Digitized by Google

stanza amara e lascia lo zucchero cristallino. Per ottenere l'estrattivo puro si evapora l'alcool, durante questa operazione si depositano alcuni cristalli. L'etere scioglie subito l' estratto senza attaccare i cristalli e dà per evaporazione una sostanza bruna, molle, molto amara e che si scioglie difficilmente nell' acqua combinandosi con essa per fornire una sostanza bianca.

La soluzione è molto amara. I cristalli consistono di una specie di zucchero analogo a quello della manna. Cristallizza quasi completamente per il raffreddamento della sua soluzione calda in alcool acquoso. Non fermenta, l' acido nitrico lo decompone difficilmente, il liquido giallo dà acido ossalico. Bruciato non dà odore di zucchero, ma balsamico.

Per distillazione secca non dà ammoniaca. Secondo i farmacologhi antichi questa corteccia contiene tannino che annerisce i sali di ferro.

Secondo Cartheuser l'olio volatile di questa corteccia è di $^1/_3$ % del suo peso.

È giallo di odore penetrante, di sapore amaro analogo a quello della terebentina.

Per il riposo di alcuni mesi si separa uno *stereoptene* che si deposita, e galleggia un olio fluido.

Nel *Jahresbericht f. Pharmacognosie* del 1868 di Wiggers, Husemann, p. 87, s'incontra quanto segue; *Drymis Winteri Forster* « Recentemente da Venezuola si è introdotta nel mercato europeo una corteccia senza indicazione di provenienza col nome di *Corteccia di Cupido*. presentandola come dotata di proprietà medicamentose; suo studio e descrizioni di essa è stata fatta da Vogl (Zeitschrift d. allg. Oesterz. Apotekervereins, VI, p. 26) mostrando essere *la Drymis Winteri var. granatensi* che arrivò al mercato inglese di Nuova Granata ove tiene il nome di *Pepper Bark*.

Questa corteccia classificata come di Winter fu analizzata l'anno seguente da *Mauck* e pubblicati i risultati nel *Wittstein's* Vierteljahresschrift XVIII, 174 (vedasi W. H. Jahresbericht f. Phrmacognosie 1869, p. 94), in cui si fa uno studio farmacologico e chimico della *corteccia di Cupido*.

Dopo una descrizione minuziosa di detta corteccia stabilisce la composizione centesimale seguente:

Resina molle pungente	5,30
Olio etereo	0,42
Tannino che dà verde coi sali ferrici	0,61
Flobafeno	4,32
Sostanze proteiche.	6,20

Digitized by Google

e inoltre acido citrico, ossalico e amido le cui proporzioni non furono determinate.

La *resina molle pungente* era di consistenza di terebentina, di sapore speciale e molto somigliante, come quello della corteccia, al pepe. Arrossa fortemente la pelle producendo una sensazione dolorosa; pochissimo solubile in ammoniaca, in tracce nella liscivia di potassa; e brucia completamente in una lamina di platino. Per fusione con potassa produce floroglucina, ma non acido protocatechico.

L'*olio etereo* era giallo chiaro, di odore forte di essenza di terebentina, possiede la densità di 0,914 ed è appena attaccato dal sodio. Comincia a bollire verso 108°, ma il punto di ebollizione sale presto a 158° e fino a 162° passano i tre quarti della essenza; quindi sale rapidamente a 195° e il resto della essenza distilla quasi comptetamente a 200°.

La essenza distillata tra 158° e 162° è incolora, il sodio non vi ha azione, e presenta una composizione corrispondente a $C_{20}H_{32}$ come la essenza di trementina.

Il tannino inverdisce i sali di ferro; è una massa bruna simile a vernice e la sua composizione risponde alla formola $C_{56}H_{64}O_{36}$.

La combinazione piombica del tannino contiene 5,8 % di acqua e 47 % di ossido di piombo.

Il *Flobafeno* dal punto di vista delle sue reazioni presenta analogie coi corpi che Stähelin e Hofstetter han rinvenuto in molte piante e corteccie, fornendo per la composizione numeri che corrispondono alla formola $C_{20}H_{16}O_8$. Dà per fusione con potassa principalmente acido protocatechico.

Esiste inoltre un lavoro intitolato: «Sulla corteccia del Malambo» del Dr. B. Viale, prof. di chimica medica nell'Università Romana, verso la fine dell'anno 1852. Ci procurammo con molto stento un esemplare di questo lavoro e dobbiamo dire, per amore della verità, che fuori del titolo analisi chimica della *Corteccia di Drymis* non tiene nulla che possa riferirsi ad analisi chimica, nel senso che si dà a questa parola.

È una esposizione delle operazioni fatte, come potevano praticare 200 anni avanti, con deduzioni senza fondamento: in una parola: alcun che da non tenerne conto.

Da questa paziente esposizione che passa in rivista tutti i lavori, che sono venuti a nostra conoscenza relativamente alla corteccia di Winter, si comprende con quanta ragione Fluckiger e Hanbury nella loro storia delle droghe di origine vegetale dicono che

Digitized by Google

sulla composizione chimica di questa corteccia nulla si conosce di positivo.

*
* *

Veniamo ora ad esporre le nostre esperienze sopra la corteccia di Winter. Sulla corteccia fresca disseccata convenientemente all'aria e all'ombra fu fatta un'analisi immediata, determinando i principii solubili nell' etere, alcool, acqua ed acido cloridrico e procedendo alla separazione metodica di tutti quelli. I risultati calcolati su 100 parti di materia sono i seguenti:

Acqua.	13,713
Principii solubili nell'etere.	3,841
Principii solubili in alcool	6,465
Principii solubili in acqua	13,981
Principii solubili in acqua acidulata con HCl .	12,800
Legnoso	49,200
	100,00

I principii solubili nell'etere sono: l'essenza, corpi grassi, resina e materie cerose. Quelli solubili in alcool sono resine rossiccie, incristallizzabili e in parte precipitabili coll'acetato di piombo.

L'*acido citrico è stato cercato attentamente nella corteccia con risultato negativo.*

Determinazione dell'acqua e delle ceneri:

I. Gr. 4,193 di corteccia di Winter convenientemente disposta han perduto per lo scaldamento a 110° in una stufa ad aria: gr. 0,575. Cioè corrisponde a 13,713 % di acqua.

II. La stessa porzione di corteccia incenerita con tutte le precauzioni, in capsula di platino, ha lasciato un residuo di gr. 0,146, lo che corrisponde a 3,338 % di ceneri.

II *a*) Sopra una porzione conveniente di cenere si praticò l'analisi e i risultati riferiti a 100 parti di materia possono rappresentarsi nel modo seguente:

Silice carbonica	2,509
Fosfato di ferro	3,799
Acido solforico	9,374
Acido carbonico	13,600
Acido fosforico	4,625
Cloro	1,309
Ossido di calcio	11,064
Ossido di magnessio	5,751
Ossido di potassio e sodio . .	47,725
Perdita est.	0,244
	100,000

Digitized by Google

Determinazione della essenza

Si sottoposero gr. 2100 in un grosso alambicco alla distillazione con acqua, raccogliendo il prodotto in un recipiente fiorentino. Il distillato è lattoso di un odore speciale e lascia galleggiare per il riposo una quantità molto piccola di essenza.

Si agitò tutto il liquido distillato con etere di petrolio per separare l'essenza disciolta nell'acqua. L'etere di petrolio si colora in giallo e si separa per il riposo. Resta tra lo strato acquoso e l'etere una sostanza in forma di grumi bianchi che per fare sparire si aggiunse dell'alcool etilico e si agitò. Avvenne così la completa separazione dei due strati, che si completò con un imbuto a chiavetta.

La soluzione dell' essenza in etere di petrolio fu distillata a b. m. fine a completa eliminazione di quest'ultimo. Dopo questa operazione restarono come residuo gr. 13,499 di essenza che rappresenta il 0,6428 %.

I gr. 13,499 furono sottoposti ad una distillazione frazionata raccogliendosi le porzioni notate nel quadro qui aggiunto ove sono anche notate le quantità ottenute di ciascuna frazione, riferite anche a 100 parti di essenza bruta.

1°	Prodotti che passano tra	110°	e 250°	gr.	0,560-4,149 %
2°	» »	250°	e 273°	»	6,745-49,966 »
3°	» »	273°	e 285°	»	5,484-40,626 »
4°	Residuo del pallone	—	—	»	0,710-5,259 »

Per distillazioni successive siamo riusciti a separare la essenza in diverse porzioni che hanno per punto di ebollizione.

1°	Porzione	fino a	140°
2°	»		230°
3°	»		255-263°
4°	»		272-290°
5°	»	sopra	300°

Sulle dette porzioni e sopra un poco di essenza primitiva fu-

Digitized by Google

rono fatte determinazioni dell'indice di refrazione, usando il refrattometro di Abbè. Ecco i dati ottenuti

Temperatura 14°.	Indice di refrazione			dell'acqua	1,330
»	»	»	»	dell'essenza	1,4987
»	»	»	»	porz. fino a 140°	1,4910
»	»	»	»	230°	1,4924
»	»	»	»	255-263°	1,4961
»	»	»	»	272-290°	1,5005
				sopra 300°	1,5111

Queste frazioni erano state abbandonate durante molto tempo all'azione dell' aria, la quale non permettea eseguire uno studio sopra esso, avendo subìto necessariamente un'alterazione. Furono quindi tutte mescolate e poste in digestione con fili di sodio durante 48 ore e riscaldando in un refrigerante ascendente. Dopo l'azione del sodio si distillò frazionando i seguenti prodotti:

I. fino a 250°
II. da 250° a 260°
III. da 260° a 270°
IV. da 270° a 280°

Le porzioni II e III della distillazione anteriore furono redistillate e si prese in seguito il loro indice di refrazione coi risultati seguenti:

1°	Punto di ebollizione	255°.	Indice di rifraz.	1,4928
2°	»	255-260°	»	1,4929
3°	»	260-265°	»	1,4931
4°	»	265-270°	»	1,4953
5°	»	270-280°	»	1,4978
6°	»	280-290°	»	1,5009
7°	»	300°	»	1,5042

Per determinare la densità dell'essenza abbiamo adoperato le porzioni comprese tra 260° e 270°, ottenendo come risultato che alla temperatura di + 13° la essenza di Winter possiede in relazione all'acqua la densità di 0,93437.

La essenza di Winter devia a destra la luce polarizzata. Il suo potere rotatorio è stato determinato per mezzo del polaristrobo-

Digitized by Google

metro di Wild, usando un tubo di 100 millimetri, facendo l'osservazione a + 16° e con luce monocromatica.

Il potere rotatorio specifico per $[\alpha]_j$ è uguale:

Nella porzione 140-230° = + 8°
» » 255-270° = + 11°,2

Si sono fatte delle combustioni della porzione che bolle tra 260 e 265°, che è la più abbondante della essenza, e che per analogia possiamo chiamaro « *Winterene* », ottenendo i seguenti risultati:

Gr. 0,3188 di sostanza fornirono gr. 1,0062 di CO_2 e gr. 0,342 di H_2O. Cioè per 100:

Carbonio	86,08
Idrogeno	11,92

In altre analisi eseguite sulla stessa frazione nei giorni susseguenti si sono ottenuti numeri inferiori tanto per il carbonio che per l'idrogeno, lo che dimostra che il winterene per l' azione dell'aria assorbe ossigeno, fatto confermato dalla colarazione gialla che acquista. Questo fenomeno ci spiega inoltre la quantità di carbonio minore della teorica (per un idrocarburo) ottenuto nella analisi descritta, essendo stata questa eseguita dopo che il terpene era stato tenuto durante due giorni entro un gran disseccatore, sopra l'acido solforico, all'azione dell'aria.

Si fece anche una determinazione della densità di vapore del winterene, coi seguenti risultati:

Peso della sostanza	0,509
Pressione atmosferica	mm. 761,31
Temperatura esterna	+ 12°
Volume del gas	cm³ 3,5
Pressione ridotta a 0°	mm. 769,83
V = 10,4	

Applicando la formola $d = \frac{p(273 + t).2140}{V(B-w)}$ avremmo

$$d = \frac{0,0509(273 + 12).2140}{3.5(769,83 - 10.4)} = 11,67.$$

Digitized by Google

La formola $C_{25}H_{40}$ esigerebbe:

		Composizione centesimale
C_{25}	300	88,23
H_{40}	40	11,77
		100,00

e la densità di vapore corrispondente è di 11,77.

I dati dell'analisi e la densità di vapore ci porterebbero dunque ad assegnare al terpene dell' essenza di Winter la formola $(C_5H_8)_5$, cioè quella di un *pentaterpene*, però la circostanza sopra citata della facile ossidabilità della essenza in presenza dell'aria ci fa procedere con maggior cautela e ci conduce a dubitare della detta formola.

Le analogie tra le proprietà di questa essenza e quella di altre conosciute c'indurrebbero piuttosto a considerarla come un *sesquiterpene* della formola $C_{15}H_{24}$, cioè di un tripentene $(C_5H_8)_3$, corpo del gruppo *cedrene*, *cubebene* ecc. i cui punti di ebollizione stanno compresi tra 250 e 268°.

Quando si fa passare una corrente di HCl gassoso sopra il winterene si forma un cloridrato liquido di odore canforeo, che non abbiamo analizzato.

Sotto l'influenza dell'acido nitrico la resina si ossida, producendo un abbondante sviluppo di vapori nitrosi, e formando una materia pastosa che galleggia sul liquido. La ebollizione si prolungò fino a completare l'ossidazione di tale sostanza, la quale dopo il raffreddamento della soluzione, venne raccolta sopra un filtro e lavata ripetutamente con acqua distillata. Col riposo questa massa resinosa di colore giallo rossastro assunse forma cristallina, che non riuscimmo a farle riprendere quando fu sottoposta a nuova cristallizzazione dall'alcool acquoso.

Il iodio posto in contatto del winterene vi si discioglie senza elevazione di temperatura assumendo il liquido una tinta giallo-verdastra. Abbandonata a se stessa per 24 ore il colore si fa verde.

L'acido picrico fornisce una combinazione cristallina rosso-giallastra quando si tratta l'essenza con un miscuglio del reattivo e qualche goccia di acido solforico.

Il winterene fornisce reazioni colorate coi reattivi consigliati da Dragendorff sia allo stato di purezza (recentemente distillato) sia dopo aver subìto l'influenza dell'ossigeno atmosferico.

Digitized by Google

Il seguente quadro riassume le reazioni:

	WINTERENE PURO	ESSENZA DI WINTER OSSIDATA
1° Bromo in soluz. cloroformica 1:20 (10 gocce di reattivo e una di essenza)	Colorazione verde	Colorazione giallo-pallido quindi verde
2° Idrato di cloral in soluzione solforica, (2 goccie R. per una di Es.)	Colorazione rosso-arancio	Rosso arancio scuro
3° Acido solforico concentrato (2 goccie per 1 di essenza).	Rosea che passa al giallo	Giallo-oscuro che passa al violetto
4° Acido solforico e cloroformio.	Idem	Idem
5° Reattivo di Fröhd	Giallo-sporco.	Giallo-oscuro che passa al violetto.
6° Acido solforico con percloruro ferrico.	Idem	Giallo-rosso, quindi bruno.
7° Acido nitrico.	Rosea quindi violet a	Violetta rosata, quindi giallo-scuro con bordi violetti.

Queste sono le principali reazioni colorate osservate, dovendo notarsi che tutte quelle che fornisce la essenza che ha già subìto l'azione dell'aria si distinguono per la colorazione violetta che predomina fortemente quando il reattivo agisce come ossidante e che si manifesta costantemente come un'aureola violetta nei bordi del vetro di orologio in cui si fa l'esperienza.

Laboratorio de la Officina Quimica Municipale di Buenos-Aires
Agosto 1888.

Digitized by Google

Sulle reazioni fornite da campioni tinti;

di R. LEPETIT.

L'autore avendo pubblicato in un periodico tedesco (1) un articolo sulle reazioni mediante le quali si possono riconoscere su campioni tinti le materie coloranti adoperate nella tintura dei medesimi, crede bene, quantunque la sua monografia sia d'un carattere pratico anzichè scientifico, di riassumere le sue osservazioni per renderne conto brevemente ai lettori della *Gazzetta Chimica*, dietro gentile invito del chiar.mo Prof. E. Paternò.

Le reazioni fornite da campioni di stoffe e di filati tinti furono spesso l'oggetto di ricerche e sono un complemento quasi indispensabile di trattati di tintura un po' estesi. Fu appunto nel tradurre in italiano un opera pregevolissima sulla tintura del prof. Hummel di Leeds (2), che l'autore intraprese di completare le tavole, date in quel lavoro per riconoscere le materie coloranti su campioni tinti, aggiungendo alle medesime i colori artificiali di data relativamente recente ossia dal 1884 in poi: il numero di quelle che gli fu possibile di procurarsi raggiunge quasi la settantina. È inutile il dire che di queste sostanze solo forse la metà acquisterà in pratica una certa importanza e che le altre per ragioni tecniche od economiche non continueranno che a vegetare accanto a quelle già esistenti oppure verranno in breve dimenticate; basterà quindi limitarsi alle principali tanto più che le tavole complete verranno quanto prima alla luce nella « Tintura delle fibre tessili » (3).

Fra le materie coloranti degli ultimi anni il primo posto spetta naturalmente al gruppo degli azocomposti mercè la scoperta interessante, dovuta in origine a Griess (4), di colori derivati dalla benzidina e dalla tolidina; dal diammidostilbene (5) ed in generale

(1) Zeitschrift für angewandt Chemie, p. 535, 1888.
(2) I. I. Hummel. The dyeing of textile fabrics.
(3) Hummel—Lepetit—La tintura delle fibre tessili. U. Hoepli, Milano.
(4) Comunicazione privata.
(5) Bender, Leonhardt e Co. Brevetto Tedesco del 29 gennaro 1886.

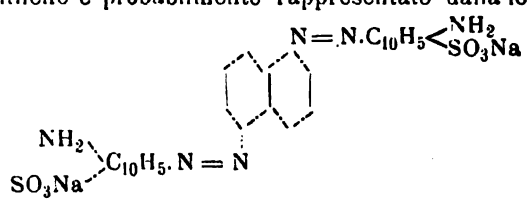
Digitized by Google

da diammidi con i due gruppi NH_2 contenuti in due nuclei benzoici diversi collegati direttamente in posizione para, sia coll' intermediario di uno o più atomi di carbonio. Spettano alla prima categoria il rosso di Congo, la bensoporporina, la deltaporporina, la crisammina, la benzóazzurrina, ecc. (Fr. Bayer e C.) alla seconda la porpora d' Assia, la crisofenina, il giallo brillante, il violetto d' Assia (Leonardt e C.). Si accennò al fatto che i due gruppi —N=N— si trovano in tali composti in posizione para rispetto all'atomo di carbonio che unisce i due nuclei, vi sono però materie coloranti in cui i gruppi — N = N — sono forse in posizioni diverse da quella sovraccennata. Tali sostanze pure derivanti dal difenile o dal ditolile sono ottenute coll'azione dell'acido cloridrico o del cloruro stannoso su certi composti azoici, diazotando la diammina formatasi combinando il tetrazocomposto risultante con ammine o fenoli (1). I corpi così ottenuti posseggono una costituzione oggidì ancora incerta, ma si potrebbe arguire, basandosi sulle analogie e ad onta delle supposizioni esposte nella memoria degli autori, che contengono pure i due gruppi — N = N — in posizione para; appartengono a questa categoria il giallo oriol e il rosso diretto (R. Geigy e C.).

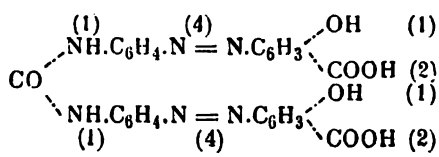
Ad ogni modo le fibre tinte con queste materie coloranti ed altre di proprietà analoghe come il rosso naftilene, il giallo di carbazolo, il giallo per cotone (Radische Anilin e Sodafabrik), (2) applicabili tutte direttamente al cotone, posseggono in comune certe proprietà a cui accenneremo in breve.

(1) Bulletin de la societè Industrielle de Mulhouse. Séance du 11 Janvier 1888.

(2) Il rosso naftilene è probabilmente rappresentato dalla formola:



il giallo per cotone dalla formola



Digitized by Google

I colori ottenuti con questi azocomposti sono in generale piuttosto sensibili agli acidi anche diluiti (1HCl e 10 acqua) i quali agiscono trasformandoli senza eccezione in una tinta i cui raggi hanno una lunghezza d'onda minore. ossia verso il violetto o il nero. I gialli sono per lo più meno sensibili e passano da un giallo aranciato al giallo verdognolo o citrino, crisammina, giallo brillante giallo d'Assia, ecc. o al verde (giallo di carbazolo) o al grigio violaceo, (giallo per cotone) : questi due ultimi non sono però derivati del difenile. I rossi passano dal rosso vivo al verde scuro (rosso di naftilene), oppure al rosso porporino od al violetto scuro, (benzoporporina, rosazzurrina), o finalmente al nero azzurrognolo o violaceo, (rosso congo, rosso diretto, congo corinto, porpora d'Assia). Il turchino della benzoazzurrina diventa quasi nero, il violetto dell'azovioletto, del violetto d'Assia, dell'eliotropio si trasforma pure in nero violaceo o azzurrognolo, tinte estreme dello spettro.

Se i violetti e gli azzurri non danno cogli acidi un cambiamento così marcato como i rossi od alcuni gialli , essi illustrano meglio di questi l'azione degli alcali i quali di carattere opposto alle basi agiscono in modo precisamente contrario e cangiano le tinte dei colori in discorso, in quelle dell'estremità opposta dello spettro, cioè verso il rosso.

Una soluzione di soda caustica al 10 per cento trasforma in rosso ciliegia il violetto dell'eliotropio, del violetto d'Assia, dell'azovioletto, ed il turchino dell' azobleu e della benzoazzurrina ; in rosso vivo il colore rosso cupo della porpora d'Assia, del congo Corinto, ecc. I colori gialli volgono senza eccezione all'arancio (crisammina , giallo oriol, di toluilene) , o al rosso aranciato (giallo brillante, giallo d'Assia, giallo per cotone, ecc.): i rossi vivi finalmente, che rappresentano l' estremo lembo sinistro dello spettro, non potendone uscire rimangono inalterati od acquistano solo maggior vivacità (rosso congo, deltaporporina, benzoporporina).

Tutti i colori sovraccennati si disciolgono nell'acido solforico concentrato dando una colorazione azzurra o violacea e tale reazione si verifica pure coi campioni tinti quantunque la colorazione nerastra che assume il cotone sotto l'influenza dell'acido solforico concentrato sia di pregiudizio alla chiarezza della reazione.

I rossi, i violetti, gli azzurri danno una soluzione d'un turchino oscuro, spesso nerastro , i gialli in generale una soluzione rosso violetta. Dalla presenza dei gruppi naftionici o naftolmonosolfonici sembra quindi dipendere la colorazione turchina (rosso congo, benzoporporina, deltaporporina, benzoazzurrina, azobleu, porpora d'As-

Digitized by Google

sia); da quella di gruppi di fenolo (giallo brillante), d'anisolo (crisofenina), di gruppi di acido salicilico (crisammina, giallo d'Assia) sembra dipendere la colorazione rosso-violetta o fucbsina della soluzione solforica.

L'azione del cloruro stannoso e dell'acido cloridrico sui colori della benzidina e sui congeneri, è invariabilmente la stessa, il composto azoico viene scisso in due ammidi e la fibra risulta decolorata più o meno prontamente.

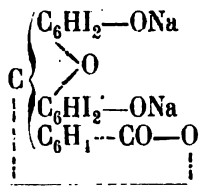
L'autore ha trovato che l'acido picrico, benchè sia un acido debole, agisce sui campioni tinti con colori della benzidina, ecc., dando delle colorazioni spesso carateristiche; ciò lo indusse ad esaminare l'azione dell'acido picrico stesso sulle soluzioni delle predette materie coloranti. Si osserva in tal caso che soluzioni anche diluitissime di questi colori vengono completamente precipitate dall'aggiunta di acido picrico; l'ebollizione favorisce sensibilmente la precipitazione ed i picrati formatisi si depongono rapidamente quale polvere cristallina pesante in seno della soluzione. Basterebbe quindi di raccogliere il precipitato su di un filtro pesato, di farlo essiccare e di pesarlo onde poter determinare quantitativamente il valore di un colore di questo gruppo, o la quantità di materia colorante contenuta in una soluzione.

La resistenza alla luce dei colori in discorso pare in relazione più o meno diretta colla loro stabilità agli acidi od agli alcali; così il rosso congo, il congo corinto, che diventano neri con una traccia d'un acido minerale, sono i più fugaci, mentre il giallo oriol, la crisammina, ecc., che sono assai meno sensibili, si possono annoverare fra i colori relativamente resistenti ai raggi solari.

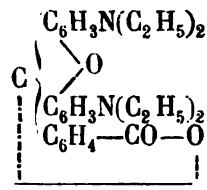
La questione della relazione tra la costituzione delle materie coloranti e la loro resistenza alla luce ed agli agenti chimici, è in generale più complessa di quanto possa parere a prima vista e la scoperta della *rodammina*, ha sconvolto alquanto le idee preconcesse che si avevano sinora sui colori del trifenilmetane i quali tanto contribuirono a discreditare le materie coloranti artificiali. La fucsina, i bleu ed i violetti d'anilina, il verde malachite, le eosine si annoverano infatti tra i colori i più fugaci; la rodammina, sco-

Digitized by Google

perta da Ceresole (Radische Anilin e Sodafabrik) (1) la cui costituzione differisce così poco dalle eosine



Eosina azzurrognola

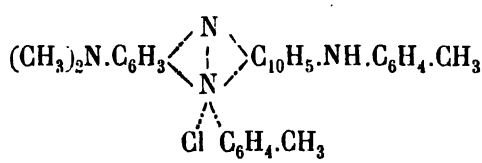


Rodammina

e che fornisce tinte molto consimili a quelle, possiede invece una resistenza straordinaria alla luce, al sapone, agli acidi ecc.

L'acido cloridrico e l'acido solforico concentrato fanno volgere la tinta della fibra al rosso più aranciato, ma il colore primitivo torna immediatamente colla lavatura, la soda caustica e l'ammoniaca rendono il colore rosa della fibra alquanto più azzurrognolo, differenza che non scompare pure colla lavatura.

Abbiamo accennato più sopra ai colori che tingono direttamente il cotone perchè furono causa di una vera rivoluzione nella tintura moderna; riferendoci a tal fatto non possiamo passare sotto silenzio un colore, azzurro, il bleu de Bâle (Durand e Huguenin) il quale benchè affatto diverso dai colori tetrazoici di cui fu parola, gode di un affinità forse maggiore ancora per le fibre vegetali. Schultz e Julius (2) assegnano al bleu di Bèle la formola:



Questo colore tinge non solo la seta, la lana, il cotone mordensato con tannino, ma pure il cotone direttamente; anzi filtrando una soluzione chiara leggermente violacea di bleu de Bèle, il liquido passa incoloro e la materia colorante rimane assorbita dalla carta. Una soluzione molto diluita di rosso congo o di benzoporporina gode pure di questa proprietà quantunque in grado minore;

(1) Brevetto del 13 nov. 1887.

(2) G. Scultz e P. Julius—Tabellarische Ubersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe, p. 72.

Digitized by Google

tali fatti sono interessanti al punto di vista della teoria della tintura e non sono punto d'accordo colle osservazioni fatte da E. Knecht per le fibre animali (1). L'acido cloridrico concentrato rende la fibra d'un grigio scuro e dà una soluzione gialla che diventa nuovamente azzurra, così pure la fibra, colla diluizione; l' acido solforico, la soda caustica, l' ammoniaca, hanno poca azione, ma il sapone estrae facilmente a caldo gran parte della materia colorante dalla fibra, la luce sbiadisce rapidamente le tinte del bleu de Bâle trasformandole in un grigio azzurrognolo di nessuna apparenza.

Le materie coloranti che si applicano con mordenti sono in generale, come ognuno sa, più resistenti alla lavatura, alla sodatura, alla luce ed agli agenti chimici; tali pure sono il bruno d'antracene (antragallolo), la naftazarina o nero d'alizarina (biossinaftochinone), il verde d'alizarina (ottenuto coll'azione dell'acido solforico fumante sul bleu d'alizarina), il verde di resina e la galloflavina; colori che si applicano con mordenti di cromo, di ferro di stagno, ecc.

Gli acidi diluiti non alterano le tinte fornite da questi colori, l'acido cloridrico concentrato fa diventare d'un bruno un po' più chiaro il bruno d'antracene, non cangia il nero della naftazarina e ha poca azione sulla galloflavina; trasforma però il verde azzurrognolo del verde d'alizarina in nero azzurrognolo ed il verde di resorcina in oliva giallastro.

L'acido solforico ha press'a poco la stessa azione.

La soda caustica ha poca o nessuna azione nel nero d'alizzarina, sul verde di resorcina, sulla galloflavina, rende più vivo e più verde il verde d'alizzarina e cangia il colore bruno del bruno d'antracene in una tinta nerastra. L'ammoniaca si comporta come la soda caustica ma agisce più debolmente.

Una breve ebollizione in un tubo d'assaggio con cloruro stannoso ed acido cloridrico non decolora immediatamente la fibra, a distinzione del colori azoici o del trifenilmetane, ma ne lascia il colore più o meno inalterato: verde di resorcina, galloflavina, bruno d'antracene, mentre la soluzione assume la tinta del colore stesso. In altri casi la fibra cangia di colore; così il nero d'alizarina diventa bruno dando un liquido giallo, il verde d'alizzarina diventa dapprima azzurrognolo, poi violaceo, indi d' un bruno rossiccio, mentre il liquido rimane d'una tinta rosea.

---

(1) Berichte **21**, p. 1556.

Digitized by Google

Studi sui pirroli terziari;

nota II di G. DE VARDA (1).

Nella precedente comunicazione (2) ho dimostrato che l'n-metil-c-acetil-pirrolo dà per ossidazione col camaleonte l'acido n-metilpirrilgliossilico e mi rimaneva ancora a determinare la posizione dell' acetile, rispettivamente del residuo gliossilico (CO.CO.OH) in questi composti.

A tale scopo già allora, seguendo il metodo di Ciamician e Silber, ho tentato di bromurare l'acido n-metilpirrilgliossilico, per vedere se lo si potesse poi trasformare in bibromometilmaleinimide per azione dell'acido nitrico. Il composto bromurato, che ottenni anche impiegando un eccesso di bromo, sembrava essere con grande probabilità l'acido n-metilbibromopirrolgliossilico, ma per stabilire con sicurezza la sua costituzione erano necessarie ulteriori esperienze, che mi sono riservato di fare con maggiori quantità di prodotto.

A questo scopo dovetti preparare una certa quantità di n-metilpirrolo partendo dal composto pirrolpotassico e trattandolo con ioduro di metile. In questa occasione ho modificato leggermente l' operazione in modo da ottenere un rendimento assai maggiore di quello avuto finora.

Nell' azione del ioduro metilico sul composto pirrolpotassico, parte di quest'ultimo rimane sempre inalterato, e trattando il prodotto con acqua si ripristina il pirrolo, che è poi difficile a separarsi per mezzo della distillazione frazionata. Per eliminare questa difficoltà io ho fatto bollire per molto tempo a bagno ad olio, in un apparecchio a ricadere, il miscuglio di pirrolo e metilpirrolo, direttamente ottenuto, con un eccesso di potassa solida, allo scopo di fissarvi tutto il pirrolo libero. Distillando la parte che rimane inattaccata dalla potassa, quasi tutto il liquido passa fra 114°, e 115°, e da 100 gr. di composto potassico si hanno così 45 grammi di n-metilpirrolo.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.
(2) *Gazz. Ch. ital.* vol. XVIII, p. 451.

Digitized by Google

L'acido n-metilpirrolgliossilico venne trasformato nel composto bromurato, seguendo il metodo già descritto nella precedente nota, ed il composto così ottenuto, che fonde a 160°, è realmente, come s'era trovato allora: *un acido n-metilbibromopirrilgliossilico* [$G_4HBr_2(CO.COOH)NCH_3$], come lo dimostra la seguente analisi:

gr. 0,3182 di sostanza dettero gr. 0,3836 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5Br_2NO_3$
Br	51,30	51,37

L'acido n-metilbibromopirrilgliossilico cristallizza dal benzolo in prismetti corti, colorati in giallo intenso ed ha le proprietà già descritte nella nota precedente.

III. *Trasformazione dell'acido n-metilbibromopirrilgliossilico in metilimide bibromomaleica.*

L'acido nitrico fumante agisce abbastanza energicamente sull'acido n-metilbibromopirrilgliossilico, però, come già accennai nella mia precedente comunicazione, non è facile ottenere la metilimide bibromaleica, perchè, come dovetti accorgermi in qualunque modo si operi, si formano sempre, assieme a questa dei prodotti oleosi, che non ho creduto studiare ulteriormente non presentando essi nessun interesse per la questione che aveva a decidere.

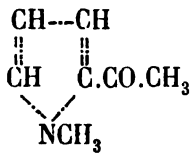
Il miglior metodo per dimostrare la formazione della metilimide bibromomaleica dall'acido in discorso, è il seguente: Si aggiunge 1 p. d'acido n-metilbibromopirrilgliossilico, a poco per volta a temperatura ordinaria, a 10 p. d'acido nitrico fumante; la reazione è viva ed accompagnata da sviluppo di calore. Si tiene quindi la soluzione a b. m. per un quarto d'ora e vi si aggiunge poi circa cinque volte il suo volume d'acqua, dal liquido fattosi biancastro si separano dopo qualche ora lunghi aghi quasi bianchi e goccioline oleose leggermente colorate in giallo. Per separare queste due sostanze si distilla in una corrente di vapore acqueo. L'olio distilla in principio e per ultimo passa lentamente, trasportato dal vapor acqueo, il composto solido in forma di fiocchetti bianchi. Questi vengono raccolti su d'un filtro e cristallizzati dall'acqua bollente.

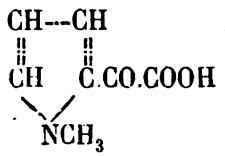
Si ottengono per raffreddamento aghi lunghi e senza colore, che fondono a 121° in un liquido leggermente colorato in giallo e che hanno tutte le proprietà della *metilimide bibromomaleica*.

Con ciò resta definitivamente stabilito, che i due atomi di bro-

Digitized by Google

mo occupano nell' acido n-metilbibromopirrilgliossilico le due posizioni β, e che la costituzione dell'n-metil-c-acetilpirrolo e del suo prodotto d'ossidazione, l'acido n-metilpirrilgliossilico, deve essere rappresentato dalle seguenti formole:





Il fatto, che nell'acido n-metilpirrilgliossilico il bromo sostituisce di preferenza soltanto due atomi d' idrogeno e precisamente quelli in posizione β, è assai rimarchevole, perchè non osservato finora in altri casi nei derivati del pirrolo. Mi parve perciò interessante di vedere se facendo agire il bromo a temperatura più elevata, si potesse effettuare la bromurazione completa, che di solito riesce tanto agevolmente nei derivati del pirrolo.

Alla scopo di ottenere l' *acido n-metiltribromopirrilgliossilico* fece agire un forte eccesso di bromo sulla soluzione acetica d'una determinata quantità d'acido n-metilpirrolgliossilico e riscaldai il tutto all'ebollizione fino a scomparsa dei vapori d'acido bromidrico e di bromo. Diluendo con acqua, si ottiene un prodotto giallo cristallino, il qualle cristallizzato più volte dal benzolo, dette all'analisi risultati, che accennano ad un composto più bromurato dell'acido n-metilbibromopirrilgliossilico, ma meno di quello contenente tre atomi di bromo; evidentemente qui trattasi d'un miscuglio dei due acidi. Si potrà forse raggiungere lo scopo facendo la reazione in tubi chiusi.

Sopra alcuni derivati del dimetilpirrolo assimmetrico:

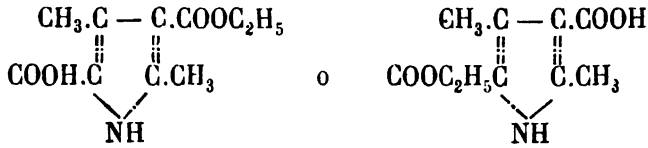
nota II di G. MAGNANINI.

In una precedente comunicazione (1) io ho descritto alcuni derivati del dimetilpirrolo assimmetrico, i quali si possono agevolmente ottenere col mezzo dell' etere αβ'-dimetil-α'β-pirroldicarbonico sintetico, e più precisamente dall'etere monoetilico, sosti-

(1) *Gazz. Chim. ital.* vol. XVIII. 443.

Digitized by Google

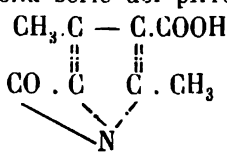
tuendone il carbossile libero col radicale dell' acido acetico. Feci notare fin d'allora come all'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico assimmetrico si potessero attribuire egualmente bene due formole di struttura differenti:



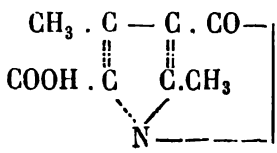
però dissi come in base a nuovi fatti, che mi riserbavo di esporre in altro luogo, la costituzione di quella sostanza dovesse venire espressa dalla prima formola e come, per conseguenza, nei derivati da me descritti l'acetile dovesse trovarsi in posizione α.

Nella presente nota, mentre do la descrizione di alcuni imminanidridi di acidi dimetilpirrolcarbonici, espongo i motivi i quali mi hanno condotto ad attribuire la posizione α al carbossile libero dell' etere monoetilico dell' acido dimetilpirroldicarbonico assimmetrico.

Facendo agire l'anidride acetica sull' acido dimetilpirroldicarbonico, in tubi chiusi, ad elevata teperatmura, non si ottengono, almeno nelle condizioni da me impiegate, risultati soddisfacenti; facendo invece agire l'anidride acetica alla temperatura di ebollizione, si toglie all'acido dimetilpirroldicarbonico una molecola di acqua e si ottiene un derivato anidridico, al quale, per la sua composizione e per la sua proprietà generali, si deve attribuire una costituzione analoga a quella della pirocolla, l'unica anidride nota fino al presente nella serie del pirrolo. La formola seguente:



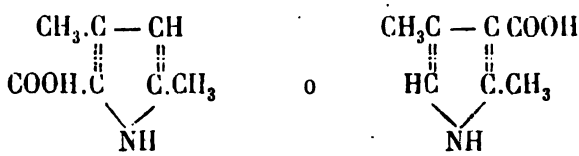
potrebbe per conseguenza rappresentare la costituzione di questa anidride dell' acido dimetilpirroldicarbonico. Anche però volendo mantenere fino ad un certo punto quella analogia, si potrebbe ammettere, che il legame anidridico avesse luogo per mezzo dell'altro carbossile, in modo da attribuire alla sostanza questa altra costituzione:



Digitized by Google

L'analogia della pirocolla sarebbe forse meno evidente, perchè l'acido carbopirrolico, che dà la pirocolla, contiene per l'appunto il carbossile in posizione α, ma sempre però giustificata dalla esistenza di un legame anidridico di quella natura. Io ho cercato di decidere la questione studiando se, dei due carbossili dell'acido dimetilpirroldicarbonico, uno solo abbia la proprietà di formare coll'immine un legame anidridico, ovvero se, godendo entrambi di questa proprietà, la posseggano però in modo diverso.

L'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico, bollito con anidride acetica, si trasforma in una sostanza, fusibile a temperatura elevata, la quale è l'etere etilico dell'anidroacido citato. Dunque il carbossile libero di quell'etere monoetilico possiede la facoltà di formare un legame anidridico. Distillando a secco l'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico, questa sostanza perde il suo carbossile e si ottiene l'etere etilico di un acido pirrolmonocarbonico, già descritto da Knorr (1). A questo acido si deve attribuire una delle formole:



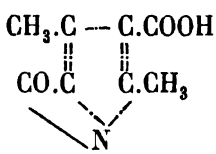
dipendentemente dalla formula che si vuole ammettere per l'etere-acido da cui esso deriva. Io ho preparato questo acido ed ho trovato che esso non è in grado di dare una imminanidride. Allo scopo di ottenere una metilpirocolla dall'acido dimetilpirrolmonocarbonico, io ho seguito lo stesso processo che è stato impiegato da Ciamician e Silber (2) per ottenere la pirocolla dall'acido carbopirrolico. Quei chimici hanno trovato, che bollendo questo acido con anidride acetica, si forma un prodotto intermedio, che riscaldato ulteriormente si scinde in acido acetico e pirocolla. L'acido dimetilpirrolmonocarbonico di Knorr venne fatto bollire in un apparecchio a ricadere con dieci volte il suo peso di anidride acetica per qualche ora; si distillò l'anidride acetica nel vuoto ed il residuo venne riscaldato oltre i 180°. Si ottenne così una massa nera, solubile completamente nell'alcool e dalla quale io non ho estratto che l'acetildimetilpirrolo fusibile a 122°.

(1) Liebig's Annalen **236**, 318.
(2) R. Acc. dei Lincei, Memorie VIII, 1883-84. *Gazz. Chim.* **14**, 264.

Digitized by Google

Questo fatto dimostra che, dei due carbossili, che si trovano nell'acido dimetilpirroldicarbonico, uno solo può formare una imminanidride. Credo che questa differenza così netta di comportamento si possa e si debba attribuire unicamente alla posizione diversa dei due carbossili rispetto all'azoto; e siccome nell'acido carbopirrolico, che dà la ordinaria pirocolla, il carbossile si trova in posizione α (1), così sembra probabile *che negli acidi pirrolcarbonici i soli carbossili, che si trovano nelle posizioni α possono dare con facilità imminanidridi analoghe alla pirocolla.* È inoltre assai notevole il fatto, che, mentre l'acido α-carbopirrolico dà per ebollizione con anidride acetica, prima un composto intermedio, il quale per ulteriore riscaldamento si trasforma in pirocolla, l'acido dimetilpirroldicarbonico ed il suo etere monoetilico, danno direttamente, per ebollizione, le imminanidridi corrispondenti.

La formola di costituzione, che colla massima probabilità, deve per conseguenza venire attribuita all'anidroacido da me ottenuto, è la seguente:



Imminanidride dell'acido α2'-dimetilpirroldicarbonica.

Per procurarsi quantità notevoli di acido dimetilpirroldicarbonico conviene fare la saponificazione dell' etere corrispondente in determinate condizioni. Si fanno bollire 20 gr. di etere dimetilpirroldicarbonico, ottenuto direttamente dall'etere acetoacetico, con una soluzione di 50-60 gr. di soda caustica in un litro di acqua per qualche ora, fino a che tutto è disciolto. La soluzione alcalina, che contiene il sale dell' acido, deve venire diluita con una quantità conveniente di acqua (più del suo volume), prima di essere precipitata coll'acido solforico. Se non si diluisce la soluzione, l'acido dimetilpirroldicarbonico si separa in fiocchi, la filtrazione del liquido procede a stento e per il contatto coll' acido minerale la sostanza si decompone e si arrossa rapidamente. In soluzione più diluita, l'acido si separa dopo qualche minuto, dac-

(1) Ciamician e Silber, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei III, 1887. *Gazz. Chim.* **16**, 262, 269.

Digitized by Google

chè è stato aggiunto l'acido solforico, sotto forma di una polvere cristallina quasi bianca, che si raccoglie sul filtro, si lava rapidamente e si secca nel vuoto. Da 20 gr. dell'etere si ottengono così in media 13-14 gr. dell'acido.

Allorquando si riscalda in un apparecchio a ricadere l' acido dimetilpirroldicarbonico con dieci volte il suo peso di anidride acetica, l'acido prontamente si discioglie, dopo qualche tempo però di ebollizione il liquido annerisce e si nota la formazione di una polvere bianca, la quale va aumentando, cosicchè dopo 3-4 ore di ebollizione, il vaso si trova ricoperto internamente da una crosta biancastra. Si distilla l'anidride acetica nel vuoto, si lava il residuo con alcool caldo, il quale trasporta la materia resinosa molto solubile, e si discioglie la sostanza nel carbonato di soda. La soluzione alcalina filtrata, dà, per precipitazione con acido acetico, dei fiocchi bianchissimi i quali col riscaldamento si riuniscono e formano una polvere finissima, che si lava di nuovo con alcool. Il rendimento ascende a 40-45 % dell'acido impiegato. La soluzione alcoolica di lavaggio abbandona per svaporamento una materia resinosa, dalla quale l' acqua bollente estrae una certa quantità di acetildimetilpirrolo, identico a quello che ho descritto nella mia prima comunicazione.

La nuova sostanza è un acido, e corrisponde nella sua composizione a quella di un acido dimetilpirroldicarbonico meno una molecola di acqua. Le sua proprietà generali sono invero quelle di un acido pirrolcarbonico, al quale però il legame anidridico comunica una certa stabilità, propria di tutte le pirocolle. Sembra per altro che la soluzione acquosa del suo sale ammonico subisca per riscaldamento una leggera decomposizione e si formi del dimetilpirrolo. Resiste all'azione degli acidi minerali; l'acido solforico concentrato la discioglie col riscaldamento e si ottiene una soluzione giallastra. È insolubile nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico, nell'etere di petrolio, nel cloroformio; può venire riscaldata oltre a 300° senza subire che un leggiero imbrunimento; a temperatura più elevata si decompone, si forma del dimetilpirrolo accanto ad un' altra sostanza fusibile a 272-272°,5 la quale, come si vedrà in seguito, non è altro che dimetilpirocolla. I sali di questo acido partecipano in generale della sua insolubilità, anche il sale di ammonio è poco solubile, cosicchè la sostanza non si discioglie nella ammoniaca se non si aggiunge una quantità sufficiente di acqua. La soluzione neutra del sale ammonico dà luogo, colle soluzioni dei sali metallici, alle seguenti reazioni:

Digitized by Google

Con *cloruro di bario* una polvere cristallina quasi insolubile;
Con *cloruro di calcio* un precipitato gelatinoso;
Con *cloruro mercurico* un precipitato gelatinoso biancastro;
Con *cloruro ferrico* fiocchi di color rosso-intenso;
Con *solfato ferroso* un precipitato verdastro gelatinoso;
Con *solfato di nichelio* un precipitato verdognolo;
Con *acetato di rame* un precipitato azzurro-verdastro.

Il *sale argentico* si ottiene sotto forma di precipitato amorfo giallastro, versando una soluzione di nitrato argentico in una soluzione ammoniacale neutra dell'acido; raccolto sul filtro e lavato con acqua si concreta disseccandosi in una massa compatta, relativamente molto dura, la quale ha dato all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,2844 di sostanza dettero gr. 0,1122 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolata per $C_8H_6NO_3Ag$
Ag	39,45	39,70

Sale magnesiaco: Allorquando si aggiunge solfato di magnesia ad una soluzione del sale ammonico, non si nota, se la soluzione è sufficientemente diluita, nessun cangiamento. Abbandonando però a se il liquido si separano, dopo qualche tempo, degli aghetti splendenti alquanto solubili anche a freddo.

L'analisi ha dato il seguente risultato:

gr. 0,1877 di sostanza, seccata nel vuoto, dettero gr. 0,0212 di MgO.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_8H_6NO_3)_2Mg$
Mg	6,77	6,81

Etere etilico. Facendo bollire l'etere monoetilico dell'acido dimetilpirroldicarbonico con dieci volte il suo peso di anidride acetica per due o tre ore e lasciando raffreddare, si separano dal liquido degli aghi filiformi, bianchi, leggerissimi, i quali lavati con alcool, possono venire cristallizzati dall'acido acetico; fondono intorno ai 270° sono poco solubili negli ordinari solventi, e costituiscono l'etere etilico dell'anidroacido ora descritto (1).

(1) Le analisi di questa sostanza, fatte con diversi preparati, cristallizzati ripetutamente dall'acido acetico, non mi hanno dato risultati soddisfacenti; io non ho voluto indagare la causa del difetto di carbonio

Digitized by Google

$\alpha\beta'$-*Dimetilpirocolla*

Questa sostanza si forma in piccola quantità assieme al dimetilpirrolo, quando l'imminanidride dell'acido dimetilpirroldicarbonico perde anidride carbonica per riscaldamento sopra 350°. Per preparare la dimetilpirocolla conviene distillare a secco, in una corrente di anidride carbonica il sale di rame (o di argento), ottenuto aggiungendo una soluzione di acetato di rame ad una soluzione ammoniacale neutra dell'anidroacido. Solo in questo modo si ottiene un rendimento soddisfacente.

Si introduce il sale ramico in una navicella di rame a piccole porzioni, e si riscalda in un tubo di vetro sufficientemente largo, in una corrente di anidride carbonica secca, elevando a poco a poco la temperatura. La dimetilpirocolla sublima in aghi gialli nella parte fredda del tubo, e contemporaneamente si svolge una quantità notevole di acido prussico. Finita l' operazione, si taglia il tubo ove si è condensata la pirocolla, la si toglie meccanicamente e la si cristallizza dall'acido acetico bollente. Da 14 gr. di sale di rame si possono ottenere così 5 gr. di dimetilpirocolla cristallizzata in aghi lunghi, intensamente colorati in giallo. La sostanza cristallizzata ripetute volte dall' acido acetico bollente e finalmente da una mescolanza di alcool e cloroformio, ha dato all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,2482 di sostanza dettero gr. 0,6340 di CO_2 e gr. 0,1364 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C_7H_7NO
C	69,66	69,42
H	6,11	5,78

trovato, poichè sulla natura chimica della sostanza non vi può essere dubbio.

I. gr. 0,3056 di sostanza dettero gr. 0,6895 di CO_2 e gr. 0,1595 di H_2O.

II. gr. 0,2734 di sostanza dettero gr. 0.6165 di CO_2 e gr. 0,1436 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{11}NO_3$
	I	II	
C	61,53	61,50	62,16
H	5,79	5,87	5,69

Digitized by Google

La dimetilpirocolla fonde costantemente a 272-272°,5 e conserva con insistenza un colore giallo chiaro, che però non ha influenza sui risultati della analisi; è insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcool freddo e poco a caldo, pochissimo solubile nell'etere di petrolio, poco nell' etere ordinario, abbastanza solubile nell'acido acetico bollente, molto solubile anche a freddo nel cloroformio. Abbandonando una soluzione cloroformica della sostanza, alla evaporazione spontanea, si ottengono dei cristalli bene sviluppati, che furono studiati cristallograficamente dal dott. G. B. Negri il quale mi comunica gentilmente quanto segue:

Sistema cristallino: trimetrico.

Costanti cristallografiche: a b : c = 0,78834 : 1 : 0,94602.

Forme osservate (110), (010), K(111), $\bar{K}$(111), (011), (061).

Combinazioni osservate: (110) (010) K(111) $\bar{K}$(111) (011) (110) (010) K(111) $\bar{K}$(111) (011) (001); (110) (010) K(111) (001); (110) (010) K(111) $\bar{K}$(111); (110) K(111) (001).

I cristalli esaminati sono piccoli, di colore giallo o giallo aranciato e presentano tre aspetti distinti: nella maggior parte dei casi si mostrano prismatici, allungati secondo l' asse *z* con la (001) pochissimo estessa, spesso mancante; raramente si osservano cristalli tabulari per la predominazione di (001), i quali sono alquanto allungati nel senso dell'asse *x* e si vedono talvolta in accrescimenti paralleli di due o più individui secondo la (001). In questi cristalli tabulari la (001) è spesso a tramoggia. Dopo ripetute cristallizzazioni della sostanza dallo stesso solvente ho ottenuto dei cristalli rimarchevoli per il loro abito spiccatamente emiedrico. In questi cristalli emiedrici è degno di nota la costante mancanza di (011), che è stato sempre osservato nei cristalli dei primi due tipi, inoltre il tetraedro $\bar{K}$(111) di sovente manca, e quando è presente, mostra soltanto una o due facce piccolissime. Le facce di tutte forme, quasi sempre striate ed ineguali, offrono in generale immagini multiple e diffuse, perciò ho dovuto misurare parecchi cristalli per ottenere misure abbastanza buone. Gli angoli misurati e calcolati sono i seguenti:

angoli	calcolati	misurati medie	misurati limiti	n
110 : 010	—	51°45′	51°38′-51°54′	15
010 : 111	--	58 48	58 34 -58 59	13
110 : 111	33°12′	33 15	32 50 -33 43	12
010 : 011	46 35	46 49	46 43 -46 57	7
011 : 111	41 5	40 59	40 56 -41 2	2
011 : 110	64 49	64 35	64 25 -64 50	5

Digitized by Google

Sfaldatura perfettissima secondo (001).
Proprietà ottiche.
Normola ottica: bc*a*.
Piano degli assi ottici parallelo a (100).
Bisettrice acuta negativa e normale a (001).
Dispersione $\rho < v$ energica.
Tre lamine di sfaldatura diedero in media:

	rosso	giallo	azzurro
2Ea	44°56′	46°20′	54°25′
2Ha	30 22	31 5	35 55

Sopra un prisma naturale parallelo a *z* ho determinato l' indice di rifrazione minimo α:

angolo rifrangente: $110 : \bar{1}10 = 75°50'$;

deviazioni minime : 52°58′ (rosso); 53°29′ (giallo); 54°8′ (verde); dai quali dati si calcola:

$\alpha = 1,4676$ (rosso), $= 1,4707$ (giallo), $= 1,4746$ (verde).

Dicroismo forte sulle facce di (110), (010); appena apprezzabile sulle lamine (001) di sfaldatura ; sopra queste ultime le vibrazioni parallele a *x* e *y* danno quasi la stessa colorazione gialla o giallo-aranciata a seconda del minore o maggiore spessore di dette lamine, mentre sulle facce di (010) e (110) le vibrazioni parallele a *z* forniscono una colorazione giallo-pallida , che è quasi insensibile quando i cristalli sono di un tenue spessore.

La dimetilpirocolla possiede come la pirocolla (e come probabilmente tutti i derivati di questo tipo) la formula doppia. Io ho tentato di determinarne la densità di vapore col metodo di V. Meyer, in un bagno di lega metallica , ma non ho ottenuto nessun risultato , perchè la sostanza si decompone. Si può però asserire che la formola C_7H_7NO deve venire raddoppiata , perchè saponificando la dimetilpirocolla con potassa alcoolica (la sostanza si mostra assai resistente verso la potassa acquosa), non si ottiene un acido dimetilpirrolmonocarbonico, come sarebbe da attendersi, ma bensì un altro acido, il quale contiene almeno quattordici atomi di carbonio nella molecola. Lo studio di questo acido , che non ha riscontro nei derivati del pirrolo fino ad ora studiati , sarà oggetto di una prossima comunicazione.

Padova, Istituto Chimico, luglio 1888.

Digitized by Google

Sull'azione del ioduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo;

di G. CIAMICIAN e F. ANDERLINI.

Il modo di comportarsi del pirrolo con ioduri alcoolici non è stato ancora sufficientemente studiato, e la ragione per cui la storia chimica del pirrolo rimase per sì lungo tempo incompleta da questo lato, risiede nelle difficoltà che tali ricerche presentano. Il pirrolo non agisce sui ioduri alcoolici come le altre ammine secondarie e, come è noto, non si può sostituire nel pirrolo l'idrogeno imminico con radicali alcoolici, che impiegando il suo composto potassico. In questo modo furono ottenuti, già molti anni or sono, l'n-metilpirrolo e l'n-etilpirrolo. Queste reazioni non vanno egualmente con tutti i ioduri alcolici, col ioduro di metile si ottiene facilmente ed in grande quantità l'n-metilpirrolo, col ioduro etilico invece, oltre all'n-etilpirrolo, che bolle a 131°, si ottengono prodotti che hanno un punto di ebollizione più elevato, tanto che Liubawin (1) il quale pel primo studiò tali reazioni, credette erroneamente che questi prodotti, che bollono sopra i 130°, contenessero l'n-etilpirrolo cercato. Inoltre già molti anni or sono uno di noi ebbe occasione di notare, che nella preparazione del metilpirrolo, se si impiega un eccesso di ioduro metilico e si scaldano i tubi contenenti il miscuglio del composto potassico e di ioduro di metile, dopo compiuta la reazione spontanea, a 100°, si ottiene un prodotto molto impuro per la presenza di sostanze, che hanno un punto di ebollizione molto più elevato del metilpirrolo.

Per queste ed altre ragioni uno di noi intraprese ancora l'anno scorso, assieme al dott. P. Silber lo studio di queste reazioni, senza però potere arrivare a risultati bene definiti. Gli esperimenti preliminari fatti allora dimostrarono che scaldando il pirrolo con ioduro di metile in presenza di potassa in tubi chiusi, si formano, in piccola quantità, sostanze decisamente alcaline e dimostrarono ancora, che questi prodotti alcaloidici si ottengono più copiosamente impiegando invece del pirrolo e della potassa il sale potassico o

(1) Berl. Ber. 1869, 99; vedi poi Berl., ibid. 1878, 1810.

Digitized by Google

sodico dell'acido carbopirrolico. Gli studi sull'azione dei ioduri alcoolici sul pirrolo erano, come si disse, appena avviati, quando comparve il lavoro di E. Fischer (1) sull'azione del ioduro di metile sul metilchetolo, nel quale quell'illustre chimico dimostrò che gli indoli si trasformano per tali reazioni in diidrochinoline. Sebbene l'analogia di comportamento fra il pirrolo e l'indolo non fosse allora ancor bene stabilita, pure non c'era da dubitare che anche il pirrolo potesse in analoghe circostanze subire una trasformazione corrispondente, tanto più, che la formazione di nuclei piridici da nuclei pirrolici, costituisce una delle proprietà più caratteristiche di questi ultimi. Nonpertanto il problema non era facile a risolversi, perchè ben presto si dovette acquistare la convinzione che nei composti pirrolici la reazione non è così semplice come nel metilchetolo, e che la trasformazione in derivati piridici è accompagnata da altre metamorfosi, che come si rivedrà da quello che segue, sono ancora più sorprendenti.

Le esperienze preliminari fatte col carbopirrolato sodico servirono di ammaestramento, in quanto che fu d'uopo convincersi, che sarebbe stato impossibile arrivare a risultati definiti, senza impiegare notevoli quantità di materia prima. La preparazione dell' acido carbopirrolico in grandi quantità è purtroppo un' operazione difficile ad eseguirsi in laboratori che non sono provveduti di apparati per riscaldare grandi quantità di sostanze sotto forti pressioni, e le presenti ricerche non sarebbero state effettuabili, se non ci fosse venuta in aiuto la squisita cortesia del ch. sig. dott. Ed. Hepp, chimico della ditta Kalle e C°, il quale fece preparare per noi nella fabbrica a Biebrich sul Reno una ragguardevole quantità di acido carbopirrolico, usando il metodo di Ciamician e Silber.

I. *Azione del ioduro di metile sul sale sodico dell'acido carbopirrolico*

Come si disse, la reazione che stiamo descrivendo avviene molto meglio coi sali alcalini dell'acido carbopirrolico che col pirrolo libero, però è da notarsi che il carbossile non rimane nei nuovi composti, che si formano nella reazione, ma che viene eliminato sotto forma di anidride carbonica. Il miglior rendimento si ebbe operando come segue: 5 gr. del sale sodico, 10 gr. di ioduro metilico e 7 gr. di alcool metilico introdotti in un tubo, vennero scal-

(1) E. Fischer e A. Steche, Berl. Ber. **20**, 818 e 2199; L. Ann. **242**, 348.

Digitized by Google

dati per circa 12 ore a 120°. Aprendo i tubi, dopo il riscaldamento, si svolgono notevoli quantità di anidride carbonica, ed il contenuto dei medesimi è in gran parte liquido, colorato in bruno, ed in reazione acida, per acido iodidrico libero. Distillando il prodotto in corrente di vapor d'acqua, passano prima il ioduro di metile rimasto in eccesso e l'alcool metilico, e poi notevoli quantità di etere metilico dell'acido carbopirrolico; formatosi nella reazione. Il residuo, trattato con forte eccesso di potassa, si divide in due strati ed il più leggero è formato da un olio nero, fortemente alcalino, che distilla facilmente con vapore acqueo. Nella distillazione passa in principio assieme ad ammoniaca, la parte del prodotto, che è solubile nell'acqua, infine invece si ottiene, in piccola quantità, un olio alcalino, poco solubile nell'acqua, che venne raccolto separatamente. Quest' ultimo prodotto si forma in maggior copia se si scaldano i tubi a temperature più elevate.

La soluzione acquosa, fortemente alcalina, venne soprasaturata con acido cloridrico e svaporata a secchezza. Il residuo bruno, dopo essere stato ripreso più volte con acido cloridrico concentrato e portato nuovamente a secco a b. m., per distruggere le sostanze pirroliche che poteva contenere, venne trattato in soluzione acquosa con potassa e distillato. Si raccolsero le prime porzioni separatamente dalle ultime, che vennero riunite alle precedenti. Il liquido alcalino venne separato dall'acqua mediante la potassa solida, seccato per ebollizione con barite anidra e finalmente sottoposto alla distillazione. Il prodotto non ha un punto di ebollizione costante, ma incomincia a bollire intorno a circa 140° e la temperatura si eleva durante la distillazione fino a circa 170-180°. Da 170 gr. di sale sodico dell' acido carbopirrolico si ottennero circa 10 gr. di prodotto secco e distillato. Da una serie di distillazioni frazionate dovemmo persuaderci di avere a che fare con un miscuglio di basi, che data la quantità di prodotto di cui disponevamo, non sarebbe stato possibile separare completamente mediante la sola distillazione frazionata. Nonpertanto vennero raccolte separatamente le seguenti frazioni, che, ad eccezione della prima, contenevano principalmente un solo composto:

La prima frazione, che distillò fra 140° e 150° costituiva circa due quinti della massa;

La seconda che venne raccolta fra 150-160° ne formava tre quinti e la terza presa fra 160° e 170° era circa un quinto del tutto.

La piccola parte che rimase indietro nel palloncino da distil-

Digitized by Google

lazione era poco solubile nell'acqua e venne riunita agli altri residui già menzionati.

Le proprietà delle sostanze contenute in queste diverse frazioni sono molto simili. Posseggono tutte un' odore caratteristico, non disaggradevole, che si direbbe ricordare quello del pirrolo e della piridina contemporaneamente: all'aria imbruniscono, specialmente quelle delle frazioni che hanno piú elevato il punto di ebollizione, negli acidi si sciolgono prontamente con forte sviluppo di calore. I cloridrati sono solubilissimi nell'acqua e danno le reazione seguenti:

Col cloruro di platino: cloroplatinati solubilissimi;

Col cloruro di oro: cloroaurati, che precipitano allo stato oleoso, ma che poi si solidificano e sono poco solubili nell'acqua;

Col ioduro doppio di bismuto e potassio: un precipitato resinoso rosso-bruno;

Col ioduro doppio di cadmio e di potassio: un precipitato giallo cristallino;

Col ioduro mercurico potassico : un precipitato oleoso che poi si solidifica;

Con acido picrico: picrati cristallizzati in aghi gialli notevolmente solubili nell'alcool.

Dopo una serie di tentativi fatti allo scopo di isolare da queste singole porzioni il prodotto principale in esse contenuto, abbiamo trovato che il metodo migliore è quello di servirsi dei cloroaurati. In questo modo ci siamo persuasi, che le due ultimi frazioni sono costituite principalmente da un solo alcaloide, che è contenuto in piccola quantità anche nella prima.

Precipitando incompletamente la soluzione cloridrica della *prima frazione* con una soluzione non troppo diluita di cloruro d'oro, si separa subito una materia gialla oleosa, che tosto si solidifica. Il precipitato venne sciolto in molta acqua bollente acidificata con acido cloridrico, e la soluzione venne abbandonata a se stessa. Per lento raffreddamento, se la concentrazione è ben riuscita, si separano aghi gialli, raggruppati in modo molto caratteristico, di un cloroaurato, che descriveremo dettagliatamente più avanti. Questo bellissimo sale, che si ottiene più copiosamente dalle altre frazioni, fonde a 109-110°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formula:

$$C_9H_{15}NHCl.AuCl_3$$

I. gr. 0,2412 di sostanza dettero gr. 0,1996 di CO_2 e gr. 0,0744 di H_2O.

Digitized by Google

II. gr. 0,1723 di materia dettero gr. 0,0706 di oro.
In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{16}NAuCl_4$
	I	II	
C	22,56	—	22,68
H	3,43	—	3,36
Au	—	41,31	41,20

La quantità di questo cloroaurato, ottenuto dalla frazione 140°-150°, era molto piccola, tanto da bastare solamente alle determinazioni analitiche.

Non staremo qui a descrivere i lunghi, laboriosi ed infruttuosi tentativi da noi fatti per separare le altre basi che costituiscono la maggior parte di questa frazione, e che erano contenute nel filtrato del cloroaurato ora descritto. Malgrado la pazienza e la cura rivolta a raggiungere lo scopo, non siamo riusciti ad ottenere finora dalle diverse soluzioni prodotti unici e bene definiti. Si può asserire bensì, senza tema di andare errati, che nella porzione che bolle fra 140-150° sono contenute principalmente basi con meno di nove atomi di carbonio, senza però poter dare a questi alcaloidi formule precise. I loro cloroaurati sono tutti più solubili nell'acqua di quello che fonde a 109-110° e contengono più oro di quest'ultimo. I risultati delle analisi oscillavano fra 41,90, 42,72 e 42,90 % di oro.

Dovendo, per le ragioni ora esposte, abbandonare l'idea di isolare tutti i prodotti che si formano nella reazione di cui avevamo intrapreso lo studio, abbiamo rivolta la nostra attenzione a quelle basi, che erano contenute nelle frazioni superiori, con la speranza di ritrovare in queste quell'alcaloide, dal cloroaurato fus. a 109-110°, che avevamo scoperto in piccola quantità nella prima frazione.

Le esperienze di cui daremo ora la descrizione, provarono di fatto che le nostre speranze non erano prive di fondamento, perchè realmente questo alcaloide costituisce in grandissima parte le frazioni che furono raccolte fra 150-160° e 160-170°.

Dopo esserci convinti con saggi preliminari, fatti su piccole quantità di prodotto, che queste frazioni erano formate principalmente dall'alcaloide desiderato, abbiamo distillato nuovamente i due liquidi, che durante il tempo impiegato nello studio della prima frazione si erano notevolmente colorati in bruno, ed abbiamo tro-

Digitized by Google

vato, che il composto principale in esse contenuto deve avere il suo punto di ebollizione intorno ai 160°.

Una porzione del distillato sciolta nell'acido cloridrico venne precipitata quasi completamente col cloruro d' oro. Si ottenne un cloroaurato oleoso, che ben tosto si solidificò. Il precipitato è poco solubile nell'acqua bollente e fonde prima di sciogliersi, per raffreddamento si separa nuovamente allo stato oleoso se le soluzioni sono molto concentrate, dalle soluzioni più diluite si separa in aghi gialli disposti in modo molto caratteristico. A seconda della concentrazione delle soluzioni si ottengono aghi innestati l'uno sull'altro ad angolo quasi retto, che formano una specie di reticolo, oppure singoli cristalli staccati. Dalle soluzioni concentrate questi raggruppamenti sono formati da aghetti piccolissimi, dalle meno concentrate si formano reticoli composti di aghi lunghi e sottili in modo da rassomigliare ad un tessuto, le soluzioni molto diluite depongono aghi lunghissimi, per lo più molto appiattiti, che assumono l'aspetto di lamine, disposti spesso l'uno sull'altro ad angolo quasi retto.

L'aspetto di questi cristalli è talmente singolare e caratteristico, che abbiamo pregato il ch. sig. prof. Panebianco a volere fare uno studio cristallografico di queste sostanze. Dobbiamo alla sua gentilezza i dati cristallografici che pubblichiamo qui sotto.

Il cloroaurato ora descritto, più volte cristallizzato dall' acqua bollente, acidificata con acido cloridrico, fonde costantemente a 109-110° ed ha la formula già accennata più sopra:

$$C_9H_{15}NHCl.AuCl_3$$

come lo dimostrano le seguenti analisi:

I. gr. 0,3025 di materia diedero gr. 0,2537 di CO_2 e gr. 0,0995 di H_2O.

II. gr. 0,2735 di sostanza svolsero cc. 7,8 di azoto, misurato a 28° e 760 mm.

III. gr. 0,1738 di sostanza diedero gr. 0,0716 di oro.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_9H_{16}NAuCl_4$
	I	II	I	
C	22,87	—	—	22,68
H	3,65	—	—	3,36
N	—	3,12	—	2,96
Au	—	—	41,20	41,20.

Digitized by Google

Studio macroscopico. I cristalli lamellari (100) allungati, secondo [001], che si ottengono per lento raffreddamento dalla soluzione acquosa, acida di acido cloridrico, mostrano le forme:

$$(100),\ (110),\ (111),\ (\bar{1}11),\ (001).$$

La (100) è predominante, la (110) presenta soltanto qualche faccia estesa, le altre forme sono pochissimo sviluppate dalle misure approssimate si ebbe:

$$100 : 111 = 28^\circ \text{ circa}$$
$$\bar{1}00 : \bar{1}11 = 51^\circ \quad »$$
$$\bar{1}10 : \bar{1}11 = 43^\circ,5 \quad »$$

le altre forme furono determinate dalle zone ed il *sistema monoclino* fu posto fuori di dubbio dalle proprietà ottiche.

Dai dati disopra si ha approssimatamente:

$$a : b : c = 5\,{}^1/_3 : 10 : 5\,{}^1/_4;\ \beta = 85^\circ\,{}^4/_5.$$

Sulla 100 si vede la figura d'interferenza, con evidente *dispersione orizzontale*, con la bisettrice acuta *positiva* di pochi gradi inclinata sulla normale a 100 e con $\rho > v$.

L'angolo apparente degli assi ottici nell' aria misurato nella lamina 100, diede a luce ordinaria 91° circa.

Doppia rifrazione debole. Dicroismo inapprezzabile.

Vi ha sfaldatura perfettissima secondo (100).

La sostanza di un bel giallo, scaldata diviene d'un giallo più carico prima di fondere. Fusa la sostanza sopra un vetro portaoggetti, posto sul liquido un vetrino coprioggetti, e lasciata solidificare senza farla raffreddare bruscamente, si hanno dei cristalli lamellari allungati, disposti a ventaglio, senza intervalli fra l' uno e l' altro cristallo. Questi cristalli sono lamelle (100), allungate secondo [001] e mostrano delle rotture parallele a [010]. Otticamente essi sono identici a quelli ottenuti per cristallizzazione dal solvente. Infatti ho verificate tutte le proprietà ottiche, compreso l'angolo apparente degli assi ottici nell' aria, sopra uno di tali cristalli, che mi risultò di circa 91° (luce ordinaria). Il colore di tali cristalli è quello della sostanza ottenuta per via umida.

Studio microscopico. I cristalli che si ottengono per lenta evaporazione della soluzione anzidetta, non si lasciano misurare, ma mostrano al microscopio la combinazione:

$$(100)\ (110)\ (111)\ (\bar{1}11).$$

Digitized by Google

I cristalli che si ottengono mettendo su d'un vetrino portaoggetti una goccia della soluzione anzidetta bollente e satura, mostrano qua e là, qualche lamella (100) allungata e terminata a una o a tutte e due le estremità dagli spigoli [011] e [01$\bar{1}$] formanti un angolo di 124°,5 (media di 13 angoli su 5 cristalli).

Dall'angonlo [011] : [01$\bar{1}$] = 124°,5 si calcola c : b = 0,55. . . valore più attendibile di quello che si calcola dalle misure approssimate sui cristalli macroscopici.

Disponendo il microscopio per vedere la figura d'interferenza, usando olio per la lente ad immersione, si constata e $\rho > v$ e la dispersione orizzontale: la figura d'interferenza, come nelle lamine macroscopiche, non ha il suo centro coincidente con l' asse dello strumento. Volendo si potrebbe misurare anche l'angolo apparente degli assi ottici.

Le direzioni dell'allungamento degli individui incrociati è in media di 86° $^1/_4$ circa.

Un piano di massima estinzione fa, in generale con la direzione dell'allungamento in ciascun individuo un angolo di 13° circa.

Parrebbe che gli individui fossero disposti in modo che la base di uno sia parallela a 100 dell'altro e che le 010 dei due individui siano parallele. In tali individui non sono rare le facce orizzontali e l'angolo 86° $^1/_4$ non differisce che di mezzo grado circa dal β. Piano di geminazione sarebbe ($\bar{1}$01) avendosi $\bar{1}$01 : 001 = 46° $^1/_5$, $\bar{1}$01 : $\bar{1}$00 = 47° $^4/_5$, tale piano non fu riscontrato come faccia.

Lo studio microscopico caratterizza perfettamente tale sostanza e dà il rapporto c : b nonchè, se si volesse, l'angolo degli assi ottici apparente nell' aria sulla 100. Per fare queste misure basta una goccia della soluzione satura a caldo.

Concentrando le acque madri delle singole cristallizzazioni si ottengono sempre gli stessi aghi, solamente quelle avute nella prima purificazione, danno con ulteriori trattamenti con cloruro d'oro altri cristalli che non abbiamo studiato.

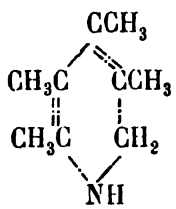
Da quanto abbiamo esposto risulta dunque che il prodotto principale, che si forma per l'azione del ioduro di metile sul sale sodico dell'acido carbopirrolico, oltre all'etere metilico di questo acido, è un miscuglio dl basi, fra cui predomina un composto, che bolle intorno a 160° e che ha la formola $C_9H_{15}N$.

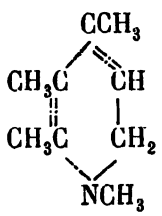
Questo alcaloide ha come si vede, la composizione di un pentametilpirrolo; ora siccome è assai improbabile, che un derivato del pirrolo abbia proprietà alcaline così pronunciate come la sostanza che abbiamo descritto, non è certo azzardato l'ammettere.

Digitized by Google

che la base in questione sia invece di un pentametilpirrolo, un tetrametilderivato di un omologo nel nucleo del pirrolo ossia una *tetrametildiidropiridina*. In questo modo il comportamento del pirrolo col ioduro di metile (perchè nella reazione in discorso, l'acido carbopirrolico agisce come pirrolo nascente) diventa comparabile a quello degli indoli, che danno in modo simile le diidrochinoline. La differenza principale consisterebbe nel fatto, che il pirrolo per azione del joduro di metile ad elevata temperatura, scambia prima i suoi atomi di idrogeno metinici col metile, e si trasforma poi in derivato piridico. Su questa prima metamorfosi del pirrolo, altrettanto nuova quanto inaspettata, ritorneremo in fine della presente comunicazione.

Riprendendo la discussione sulla natura della base $C_9H_{15}N$ ed ammettendone la struttura piridica, rimane ancora a decidere, per stabilire la sua formola di costituzione, se essa sia secondaria o terziaria, perchè come si vede da ciò dipende quale delle due seguenti formole le si debba attribuire:





La questione non è stata facile a risolvere, perchè nulla si sa ancora sui caratteri delle piridine biidrogenate secondarie. La nostra base forma un composto, che potrebbe essere una nitrosamina, ma anche le diidrochinoline terziarie danno dei composti coll'acido nitroso, come risulta dalle recenti ricerche di E. Fischer e A. Steche (1).

Per azione del ioduro di metile si ottiene un composto oleoso, che poi si solidifica. Esso non ha invero i caratteri del ioduro degli ammonii organici, perchè la potassa lo decompone, ma non è ancora dimostrato, che il iodometilato di una tetrametildiidropiridina terziaria resista all' azione della potassa. Il comportamento della base in questione, sebbene corrispondesse più a quello di u-

(1) L. Ann. **242**, 348.

Digitized by Google

n'ammina secondaria che a quello di una base terziaria, non era tale da escludere del tutto quest'ultima possibilità.

Alla soluzione del problema restava non pertanto aperta un'altra via, che noi abbiamo seguito con buon successo, cioè quella della trasformazione dell'alcaloide da noi ottenuto, nella corrispondente base piperidinica. Se la base da noi studiata era realmente una tetrametildiidropiridina secondaria, doveva potersi trasformare per riduzione in una tetrametilpiperidina, in cui sarebbe stato poi facile riconoscere la presenza dell' immino libero. Di fatto le cose si passarono secondo le nostre previsioni ed anche nel nostro caso la bella reazione di Ladenburg dette il risultato desiderato.

Veramente la base che noi abbiamo impiegato per la riduzione con sodio ed alcool non era purissima, perchè non era formata esclusivamente dal composto $C_9H_{15}N$, ma la piccola quantità di sostanza di cui disponevamo non permetteva la ulteriore purificazione passando attraverso al cloraurato. D'altrande come si vedrà, la separazione della base idrogenata dalle piccole quantità di altri composti che l'accompagnavano riuscì, fortunatamente, per mezzo della sola distillazione frazionata, assai più agevolmente che la purificazione della base primitiva.

Tutto il prodotto di cui disponevamo, venne ridotto con sodio ed alcool assoluto nelle proporzioni di 1 parte di base per 2 $^1/_2$ di sodio e 12 parti di alcool assoluto. La riduzione si compì agevolmente e già il mutamento di odore avvertì subito della trasformazione avvenuta. Si distilla la massa, che pel raffreddamento si solidifica, sciolta nell'acqua, in una corrente di vapore acqueo, si satura il distillato con acido cloridrico e si svapora a secco la soluzione del nuovo cloridrato. Sventuratamente questo non dà con i reattivi ordinarj, sali doppii, che si prestino per purificare il nuovo alcaloide.

I suoi sali sono tutti molto solubili e per lo più oleosi.

La soluzione concentrata del cloridrato:

Non dà col *cloruro di platino* nessun precipitato.

Col *cloruro di oro* si ottiene un precipitato oleoso, che si solidifica molto lentamente. Sciolto nell'acqua bollente ai separa allo stato oleoso e dopo molto tempo si trasforma in aghi gialli che fondono verso 117-119°.

Col *cloruro mercurico* dà dopo qualche tempo un composto cristallizzato in aghi bianchi;

Col *joduro doppio di bismuto e di potassio* un precipitato resinoso rosso;

Digitized by Google

Col *joduro mercurico-potassico* un precipitato oleoso giallo chiaro, che poi si solidifica;

Col *bicromato potassico*, un precipitato formato di goccioline giallo-ranciate che poi cristallizzano;

Coll'*acido picrico*, in soluzione alcoolica, si formano, concentrando, delle goccie gialle, che poi si solidificano.

In seguito a queste sue proprietà noi abbiamo preferito di studiare la nuova base allo stato libero. Distillando la soluzione del cloridrato con la potassa si ottiene un olio alcalino, non molto solubile nell'acqua, che non ha più affatto l'odore della base primitiva, ma che è più pungente e ricorda quello della piperidina. Il nuovo alcaloide venne separato dall'acqua per mezzo della potassa e dell'etere, seccato quindi in soluzione eterea prima con la potassa fusa e poi col sodio metallico ed in fine distillato sul sodio per togliere le ultime tracce di umidità. Quasi tutto il prodotto passa fra 150° e 155°: distillandolo frazionatamente abbiamo raccolto separatamente la porzione che bolliva fra 150-152°. Non crediamo di andare errati ammettendo che il punto di ebollizione della base si trovi entro questi limiti.

L'analisi fatta con una parte della frazione 150-152° dette numeri che come era da aspettarsi, coincidono sufficientemente con quelli richiesti dalla formola:

$$C_9H_{19}N$$

gr. 0,1610 di sostanza dettero gr. 0,4538 di CO_2 e gr. 0,1953 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	76,87	76,60
H	13,48	13,47

La nuova base ha le proprietà di una piperidina, essa si distingue dalla base primitiva, oltre che all'odore, anche per la sua stabilità; all'aria ed alla luce non si altera affatto. Avrà forse un'azione fisiologica interessante, simile a quella della coniina, per lo meno i suoi vapori producono pesantezza di testa ed in fine dolore di capo.

Noi non ci siamo occupati, che del suo comportamento col ioduro di metile, perchè come si disse, questo doveva offrire il mezzo per decidere della sua costituzione.

Digitized by Google

La base analizzata, cioè la frazione bollente fra 150-152° venne perciò trattata con ioduro metilico in un'apparecchio a ricadere, la reazione è molto viva e la massa si solidifica. Scacciando l'eccesso di ioduro di metile a b. m., si ottiene un prodotto colorato in giallo, semisolido, che venne sciolto nell'alcool assoluto e trattato con etere anidro. Si forma un precipitato bianco, se si eccede con l'aggiunta dell'etere si ottiene invece un olio pesante. Il precipitato venne filtrato, seccato rapidamente nel vuoto e fatto cristallizzare dall' alcool assoluto. Per lento svaporamento si ottengono prismi senza colore a base quadrata, solubile nell'acqua, ma non deliquescenti, che fondono a 262° con decomposizione.

La nuova sostanza è il ioduro di un vero ammonio organico, insolubile nella potassa, insolubile nell'etere, ed ha la formula:

$$C_9H_{18}N(CH_3)_2I,$$

come lo dimostra la seguente analisi:

gr. 0,1266 di sostanza dettero gr. 0,2048 di CO_2 e gr. 0,0913 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_9H_{18}N(CH_3)_2I$
C	44,12	44,44
H	8,01	8,08

Il liquido etere-alcoolico rimasto indietro nella precipitaziene del ioduro dell'ammonio, contiene i jodidrati delle basi meno metilate, che si ottengono, svaporando i solventi a b. m., in forma di una massa oleosa, che posta in un'essiccatore si solidifica. Distillando questo residuo con la potassa, resta indietro quella parte del ioduro dell'ammonio, che era rimasto in soluzione, e passa un olio alcalino, quasi insolubile nell' acqua, che sarà certo formato in gran parte dalla base metilata:

$$C_9H_{18}NCH_3$$

Esso dà un cloroaurato oleoso, che difficilmente si solidifica e, che per ciò non venne ulteriormente studiato.

Dal comportamento della base ridotta, bollente a 150-152° col ioduro di metile, risulta dunque che essa è una base secondaria della formola:

$$C_9H_{18}NH,$$

cioè una *parpevolina*.

Digitized by Google

Di alcaloidi di questa composizione non è noto finora che la etillupetidina simmetrica, cioè la dimetiletilpiperidina ottenuta pochi mesi fa sinteticamente da Jaeckle (1) nel laboratorio del prof. Hantzsch. Questo alcaloide è certamente diverso dal nostro perchè bolle a 165-167°.

La base da noi ottenuta, tenendo conto di quanto abbiamo finora esposto, è perciò con grande probabilita una:

tetrametilpiperidina $[C_5H_6(CH_3)_4NH]$,

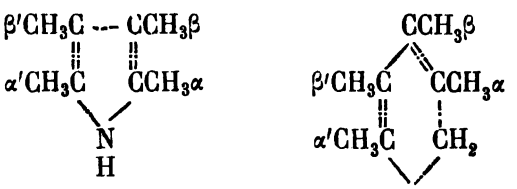
che per azione del ioduro metilico si converte direttamente nel *ioduro di dimetil-tetrametilpiperilammonio*:

$$C_5H_6(CH_3)_4N(CH_3)_2I.$$

La base poi che si forma per azione del ioduro di metile sul pirrolo e che bolle intorno a 160° deve essere per conseguenza una *diidroparvolina* ossia una

tetrametildiidropiridina secondaria $[C_5H_2(CH_3)_4NH]$.

Per spiegare la sua formazione bisogna ammettere, che il pirrol per l'azione del ioduro di metile si trasformi in *tetrametilpirrolo*, il quale poi con un'altra molecola di ioduro metilico diventa base piridica idrogenata secondaria:



Le reazioni potrebbero avvenire secondo le seguenti uguaglianze:

$$C_4H_4NH + 4CH_3I = C_4(CH_3)_4NH + 4HI$$
$$C_4(CH_3)_4NH + CH_3I = C_4(CH_3)_4.CH_2.NH + HI$$

Dando questa interpretazione alla reazione da noi studiata, è molto probabile che la prima frazione del prodotto alcalino, che bolle fra 140 e 150°, contenga delle idropiridine meno metilate.

Resta ancora a dire dell' ultima frazione, di quella cioè che venne raccolta separatamenle nella distillazione con vapore acqueo del prodotto greggio della reazione, e che è insolubile nell'acqua.

(1) L. Ann. **246**, 45.

Digitized by Google

Le basi contenute in questa parte del prodotto vennero estratte e purificate come la parte più volatile. Formano un olio alcalino poco solubile nell'acqua, che all'aria imbrunisce molto presto e che distilla quasi tutto sopra i 165°, passando in gran parte fra i 165-190°. Queste basi danno un cloroaurato oleoso, ma formano, in soluzione cloridrica, col cloruro di platino un cloroplatinato che cristallizza in aghetti giallo ranciati, che contengono 26,87 % di platino. Questa frazione era però troppo esigua per essere ulteriormente studiata.

II. *Azione del ioduro di metile sull'n-metilpirrolo*

Da quanto è stato esposto fin qui risulta come fatto più importante, che il pirrolo, per azione del ioduro di metile scambia facilmente con altrettanti metili i suoi quattro idrogeni metinici.

La reazione studiata finora solamente col sale sodico dell' acido carbopirrolico meritava di essere sperimentata anche con altri derivati del pirrolo. Il pirrolo stesso, come si disse in principio, si presta poco a queste trasformazioni e di ciò non è a sorprendersi; l'acido iodidrico, che necessariamente si rende libero, resinifica in gran parte il pirrolo, anche se adoperando nella reazione un'alcali, si cerca con questo mezzo di sottrarlo all' azione dell'acido minerale. Noi abbiamo pensato perciò di tentare la reazione coll'n-metilpirrolo, che, come tutti i pirroli terziari, resiste maggiormente all' azione degli acidi. Questo sperimento aveva un doppio interesse, perchè ammettendo che la reazione avvenisse col metilpirrolo in modo analogo a quella osservata col pirrolo, che si libera dall'acido carbopirrolico, era da prevedere la formazione di un'alcaloide, che contenesse un metile di più di quello testè descritto. Anche in ciò non ci siamo male apposti, perche realmente in questo modo si ottiene una base, che sarà probabilmente una

metildiidroparvolina $[C_5H_2(CH_3)_4NCH_3]$,

ma la reazione superò la nostra aspettativa in quanto che col metilpirrolo si potrà ottenere ed isolare anche il pirrolo pentametilato che si trasforma poi nella base piridica.

Noi ci limitiamo per ora ad accennare brevemente ai risultati fin qui ottenuti, e sarà compito di uno di noi, continuare queste ricerche, che illustreranno una della proprietà più interessanti del pirrolo.

Scaldando in un tubo chiuso a 120° per 6 ore un miscuglio

Digitized by Google

di 3 gr. di metilpirrolo con 7 gr. di ioduro di metile e 3 gr. di carbonato potassico secco in presenza di 5 gr. di alcool metilico, si svolgono, dopo il riscaldamento, nell'aprirlo, notevoli quantità di anidride carbonica, e si nota la presenza di cristalli cubici di ioduro potassico. Il contenuto del tubo, che ha debole reazione acida, venne distillato con vapore acqueo, per eliminare l'alcole metilico ed il metilpirrolo rimasto inalterato, indi reso alcalino con potassa e distillato nuovamente. Assieme all'acqua passa un olio, insolubile, che sebbene venga trattenuto dagli acidi, non forma con questi sali come le basi. Esso ha un odore caratteristico, che ricorda quello dei pirroli superiori, arrossa il fuscello d' abete bagnato di acido cloridrico ed ha infine proprietà tali, che noi non dubitiamo si tratti di un miscuglio di pirroli terziarii superiori. La quantità del prodotto non era tale da permettere altre ricerche ed inoltre la stagione tanto avanzata da dover rimettere gli studi ulteriori al prossimo ottobre.

Se si scalda il metil pirrolo col ioduro di metile e carbonato sodico nelle proporzioni già indicate, a 140° per 10 ore, si ottiene operando nel modo anzidetto, un prodotto in cui predomina sulla parte pirrolica la parte alcalina. L'olio che si forma in questo modo, venne scaldato con acido cloridrico saturo, in tubi chiusi a 125-130°, per distrugggre i pirroli che conteneva e dalla soluzione cloridrica si ottenne per distillazione con potassa, un' olio fortemente alcalino di proprietà molto simili a quello avuto dall' acido carbopirrolico. Il cloridrato di questo alcaloide dà col cloruro d'oro un precipitato, che convenientemente purificato per alcune cristallizzazioni dall'acido cloridrico diluito, forma aghi gialli appiattiti o squámette dello stesso colore, che fondono a 100° e che hanno la formula:

$$C_{10}H_{17}NHCl.AuCl_3$$

come lo provano le seguenti analisi:

I. gr. 0,2252 di sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,2030 di CO_2 e gr. 0,0784 di H_2O.

II. gr. 0,1792 di sostanza, seccata come sopra, dettero gr. 0,0720 d'oro.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{18}NAuCl_4$
	I	II	
C	24,54	—	24,48
H	3,87	—	3,67
Au	—	39,84	40,02

Digitized by Google

La base che si ottiene dall'n-metilpirrolo contiene dunque un metile di più di quella che si forma dal pirrolo, e sarà senza dubbio una base terziaria.

Lo studio ulteriore di questo alcaloide servirà, lo speriamo, a confermare la costituzione che abbiamo attribuito al composto ottenuto dal carbopirrolato sodico.

Riassumendo brevemente i fatti descritti, si può dire che il pirrolo, in modo analogo alla trasformazione degli indoli in idrochinoline, si converte per azione del ioduro di metile in idropiridine, e che molto probabilmente in questa metamorfosi, il quinto atomo di carbonio, che trasforma il nucleo pirrolico in nucleo piridico, occupa in quest'ultimo la posizione α (orto). Il pirrolo però, per la grande mobilità dei suoi atomi di idrogeno metinici gli scambia, ancor prima di diventare piridina idrogenata, con metili, producendo acido iodidrico libero, il quale probabilmente impedisce che nella reazione si formino basi terziarie.

Questa proprietà del pirrolo, finora ignorata, spiega tutti i fatti accennati in principio di questa nota ed apre un nuovo campo alle ricerche.

Sarà molto interessante il vedere se questo comportamento del pirrolo trova riscontro nelle altre sostanze che appartengono al gruppo dei composti tetrolici.

Padova, Istituto Chimico. Agosto 1888.

Sintesi dell'acido idroatropico;

di V. OLIVERI.

In una nota preliminare da me pubblicata nel vol XIII p. 279 della *Gazzetta Chimica Italiana*, dissi che, ammettendo per l'acido floretico la costituzione dell'acido p-ossifenilisopropionico, esso potrebbe ottenersi sinteticamente per saponificazione della cianidrina dell'anisilmetilchetone e successiva eliminazione dell'ossidrile alcoolico. In quella stessa nota descrissi la preparazione di questo chetone e della sua cianidrina ed accennai il fatto di non avere potuto

Digitized by Google

preparare il corrispondente acido metilfloretico, perchè i tentativi di saponificazione fatti: sia con acido cloridrico, sia con potassa alcoolica riuscirono infruttuosi.

Non avendo potuto riprendere lo studio della saponificazione della indicata cianidrina per la difficoltà di procurarmi il materiale sufficiente, e volendo contribuire alla conoscenza della costituzione dell'acido floretico diressi, sin d'allora, la mia attenzione sopra l'etere dimetilico dell'acido p-ossifenilacetico e arrivare allo scopo sostituendo un metile ad un atomo d'idrogeno del gruppo metilenico per mezzo del corrispondente sodiocomposto, reazione che si compie facilmente nell'acido acetico.

Contrariamente alle mie previsioni il sodio non sostituisce l'idrogeno del gruppo metilenico dell'etere ossifenilacetico come non lo sostituisce in quello dell'etere fenilacetico.

Questi fatti mi hanno spinto a studiare il comportamento del sodio con altri composti simili.

Nel corso di tali ricerche, Trinius (Liebig's Annalen der Chemie vol. 227, p. 262) pubblicava un metodo di preparare sinteticamente l'acido floretico partendo cioè: dall'acido idroatropico, nitrandolo, riducendolo, e trasformandone l'amido gruppo in ossidrile coi metodi ordinarii.

Sebbene dopo tale pubblicazione parrebbe ozioso insistere sulla preparazione sintetica dell' acido floretico ; pur non di meno richiamandoci alle esperienze del Widman e del Fileti sull'influenza che gli agenti chimici ed i diversi gruppi sostituenti esercitano sopra il propile e l'isopropile del cumene, del cimene e loro derivati e considerando che per introdurre un ossidrile nel gruppo benzinico dell'acido idroatropico, la molecola deve subire la nitrazione, la riduzione e l'ossidazione con mezzi energici; nasce il dubbio che in simili reazioni avvenga un disturbo tale nella molecola da mutarne l'originaria disposizione atomica.

Ho quindi pensato che un'altra sintesi condotta con mezzi più semplici e buona a chiarire la costituzione dell'acido floretico non sarebbe del tutto superflua.

Dopo varii tentativi avendo trovato che il fenilacetonitrile fa sostituire col sodio l'idrogeno del suo gruppo metilenico, ho incominciato dal preparare il nitrile dell'acido idroatropico , il quale, sin oggi per quanto io sappia, non è stato ottenuto sinteticamente.

Queste mie ricerche servono da una parte a completare la sintesi dell'acido floretico, fatta da Trinius, e dall' altra ad ottenerne

Digitized by Google

una prova indiscutibile sulla vera sua costituzione. Mi riserbo di preparare in seguito il nitrile dell'acido floretico partendo dal paraossifenilacetonitrile.

Nitrile dell'acido idroatropico. Grammi 18 di cianuro di benzile, purissimo, l'ho versato a poco a poco sopra una soluzione di alcolato sodico fatta con gr. 3,5 di sodio e 60. c.c. di alcool metilico anidro e poi vi ho aggiunti gr. 40 di ioduro di metile. Ho riscaldato a bagno maria con apparecchio a riflusso, fino a che un saggio diluito con acqua non rendeva azzurra la carta rossa di tornasole, indi scacciai, per distillazione, l'alcool e l'eccesso di ioduro di metile, trattai con acqua il residuo olioso, che separai con imbuto a rubbinetto, disseccai sopra carbonato potassico fuso e distillai; passò verso 232°, e sotto la pressione di 400 mm. verso 200°. È un liquido olioso incoloro di grato odore, più pesante dell'acqua.

Una determinazione di azoto, fornì i seguenti dati; gr. 0,1747 sostanza diedero c.c. 17,3 di azoto, misurato sotto la pressione di 764. mm. di mercurio ed alla temperatura di 21° pari a gr. 0,01992 di azoto.

Per cento.

	trovato	calcolato per $C_6H_5-CH(CH_3)-CN$	calcolato per $C_6H_5-CH_2-CN$
N	11,40	10,68	11,96.

Il punto di ebollizione del nitrile e la quantità di azoto media tra il nitrile dell' acido idroatropico e quello dell' acido fenilacetico danno a sospettare che la sostanza analizzata sia un miscuglio dei due nitrili. Infatti saponificato con potassa alcoolica e precipitato il sale potassico con acido solforico diluito fornì l'acido libero, che disseccato in soluzione eterea e distillato passò fra 260-263° sotto forma di un liquido incolore che conteneva in sospenzione una sostanza solida cristallina, che ho potuto separare per filtro, raffreddando il prodotto e l'imbuto a filtrare con un miscuglio frigorifero di sale e neve.

La separaziane riesce completa distillandolo a vapor d'acqua; l'acido idradropico passa, mentre l' acido fenilacetico rimane nel pallone.

L'olio passato col vapor d'acqua, separato dall' acqua, disseccato con cloruro di calcio e ridistillato a fuoco diretto passò tra 260-261°, ed all'analisi fornì i seguenti numeri:

Digitized by Google

Gr. 0,3140 sostanza diedero gr. 0,8268 di CO_2 e gr. 0,1993 di H_2O.

Cioè per cento

	trovato	calcolato per $C_6H_5-CH(CH_3)-COOH$	calcolato per $C_6H_5-CH_2-COOH$
C	71,82	72, »	70,58
H	7,05	6,66	5,88

Come si vede i numeri trovati si adattano bene alla quantità richiesta, in C e H, dall'acido idroatropico.

Palermo. Istituto Chimico.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pag.	linea	ERRATA	CORRIGE
356	8	1° Tentare dl togliere 3 atomi	1° Tentare di togliere due atomi
373	30	$C_3H_3H_2OCl+2H_3H_2R_1$	$C_3H_3H_2OCl+2H_3N_2R_1$
374	2	a) $C_3H_3OH_2Cl+2H_2N_2-C_6H_5$	a) $C_3H_3OH_2Cl+2H_3N_2-C_6H_5$
462	10	costanti a:b:c:=1,8822:1:11883 β=88°,15′	costanti a:b:c:=1,8822:1:1:1783 β=82°,15′
465	21	a:b:c=1,5959:1:0,5668 A= 91°,19′ B=113°,12′ C= 83,48	a:b:c=1,3039:1:0,6062 A= 93°,38′ B=115°,24′ C= 83°,40′
516	2	e di bromotimol, col seguente processo:	e di bromotimol. Io ho ottenuto il bromotimolo col seguente processo:

Digitized by Google

Digitized by Google

INDICE DEGLI AUTORI

A

ANDERLINI F., sopra alcuni derivati della pirrolenftalide, 149.
— E CIAMICIAN G. *Vedi Ciamician e Anderlini.*
ARATA P. N. E CANZONERI F., Sulla corteccia di china morada, 400.
— — Studio sulla vera corteccia di Winter, 527.

B

BALBIANO L., Contribuzione allo studio del cromato basico di rame, 195.
— Sopra alcuni derivati monos stituiti del pirazolo e suoi composti idrogenati che ne derivano, 354.
BARBAGLIA G. A., Azione dello zolfo sull'aldeide paraossibutirrica, 85.
BELLUCCI G., Sulla formazione dell'amido nei granuli di clorofilla, 77.
BERTONI G., Dell'etere nitroso-etild metilcarbinolico e sue proprietà terapeutiche, 421.
— a proposito di tre nuovi eteri nitrosi, 431.

C

CAMPANI C. E GRIMALDI S., Contribuzione alle conoscenze chimiche dei semi del lupino bianco, 436.
CAMPANI R., azione dell' ossicloruro di fosforo sull'acido colalico, 88.
CANNONE G. Vedi *Oglialoro A. Cannone G.*
CANZONERI F. Vedi *Arata N. P. e Canzoneri F.*
CIAMICIAN G. E ANDERLINI F. Sull'azione del ioduro di metile sopra alcuni derivati del pirrolo, 557.
— E MAGNANINI. Sintesi degli acidi metilindolcarbonici, 59.
— — Sulla formazione dei due tetrabromuri di pirrolilene, 72.
— — Sugli acidi carbossilici dei c-metilindoli, 380.
— E SILBER P., Ricerche sull'apiolo, 37.
— — Ricerche sull'apiolo (II), 131.
— — Sull' aldeide apiolica e sull'acido apiolico, 141.
— — III. Ricerche sull'apiolo, 402.
— E ZATTI C., Sugli acidi carbossilici dei c-metilindoli, 389.
COLASANTI G., Nuova reazione dell'acido solfocianico, 397.

Digitized by Google

COLASANTI G. E MOSCATELLI R., L'ossidazione della pirocatechina nell'organismo, 258.
CROSA F., Vedi *Fileti M. e Crosa F.*

D

DE BLASI. La tifotoxina del Brieger, 521.
DE VARDA G., Sopra un acido solfoisovalerianico, 91.
— Studi sui pirroli terziarii, 451.
— Idem, nota II, 546.

E

ERRERA G., Tavola delle tenzioni di vapore delle soluzioni acquose d'idrato potassico, 225.
— Sugli eteri nitro-benziletilici, 232.
— Derivati degli alcooli p-bromo e p-clorobenzilico, 236.
— Separazione e dosamento del cloro, bromo, iodio, e cianogeno, 244.

F

FILETI M. E CROSA F., Nitrobromo e nitroclorocimeni, 290.
— — Ossidazione del cloro- e bromo-cimeni dal timol e dal cimene, 298.

G

GAZZARRINI. Intorno all'azione dello zolfo sull'aldeide benzoica, 9).
— Idem lettera, 185.
GOLDSCHMIDT F. E MOLINARI E., La costituzione dei diazoamidocomposti, 485.
GIGLIOLI I., Sulla fosforite del Capo di Leuca, analisi, 54.
GIORGIS G. Vedi *Piccini A. e Giorgis G.*
GRIMALDI S., Vedi *Campani C. Grimaldi S.*
GUARESCHI I., Sull'acido α-monobromoftalico, 10.
GUARNIERI G. E MARINO-ZUCO F., Ricerche sperimentali sull' azione tossica dell'estratto acquoso delle capsule soprarenali, 207.

K

KOERNER G., Intorno alla siringina, un glucoside della Syringa vulgaris, 209.

L

LEPETIT R., Sulle reazioni fornite da campioni tinti, 540.

M

MAGNANINI. Sui derivati acetilici del metilchetolo e dello scatolo, 94.
— Azione dell'anidride acetica sull'acido levulinico, 116.
— Sulla trasformazione del metilchetolo in chinaldina, 153.
— Sopra alcuni derivati del dimetipirrolo assimmetrico, 443.
— Idem II nota, 548.
— Vedi *Ciamician e Magnanini.*
MARTIN WEDARD. Intorno all'azione del calore sull'acido tartrico in soluzione acquosa a 150° ed in tubi, 113.
MAZZARA G., Sul bromotimol e sopra alcuni suoi derivati, 514.
MAURO F., Nuove ricerche sui fluossimolibdati ammonici, 120.
MARINO ZUCO. Ricerche chimiche sulle capsule surrenali, 199.
— Vedi *Guarnieri G. e Marino-Zuco F.*
MATTEUCCI V. Vedi *Pellizzari S. e Matteucci V.*
MENGARINI. Ricerche sulla elettrolizzazione del vino, 162.
MOLINARI E., Vedi *Goldschmidt E. e Molinari E.*
MONTEMARTINI. Sulla composizione di alcune rocce della riviera di Nizza, 170.
— Sulla composizione chimica e mineralogica delle rocce serpentinose del

Digitized by Google

colle di Cassimoreno e de Monte Ragola (Valle del Nure), 103.
MOSCATELLI R., Contributo allo studio dell'acido lattico nel timo e nella tiroide, 266.
— Vedi *Colasanti G. e Moscatelli R.*

N

NACCARI A., Sui calori specifici di alcuni metalli dalla temperatura ordinadinaria a 320°, 13.
NASINI T. E A. SCALA. Sulle solfine e sulla diversità delle valenze dello zolfo, 64.
— Vedi *Paternò e Nasini.*

O.

OGLIALO A. E CANNONE G. Sull' acido ortocresolglicolico, 511.
OLIVERI V., Ricerche su la costituzione della quassina. Composto colla fenilidrazina, 169.
— Sintesi dell'acido idroatropico, 572.

P

PATERNÒ E. E NASINI R., Sul peso molecolare degli acidi citraconico, itaconico, e mesaconico e degli acidi fumarico e maleico, 158.
— — Sul peso molecolare dello zolfo, del fosforo, del bromo e del iodio in soluzione, 179.
PELLIZZARI G., Allossanbisolfiti di basi organiche, 329.
— Composti dell' allossane con le basi pirazoliche, 340.
— E MATTEUCCI V., Ricerche sopra alcuni acidi amido-solfonici, 314.
PESCI L., Ricerche sul terebentene destrogiro, 215.
— Azione dell'azotito di potassio sopra il cloruro ferrico, 183.
PISANELLO. Su alcuni derivati solfonici dell'acido salicilico, 346.
PICCINI A. E GIORGIS G., Alcuni nuovi composti fluorurati del vanadio, 185.
PIUTTI A., Sintesi e costituzione delle asparagine, 457.

R

RICCIARDI L., Ricerche di chimica vulcanologica. Confronto tra le rocce degli Euganei, del Monte Amiata e della Pantelleria, 32.
-- Sulle rocce dei vulcani Vulsinici, 268.

S

SCALA A. Vidi *Nasini R. e Scala A.*
SILBER P. Vedi *Ciamician e Silber.*
SESTINI F., Sulla composizione chimica del concio delle nostre stalle ; ricerche ed osservazioni, 44.
SPICA G., Osservazioni sopra una pubblicazione del Dr. Colpi intitolata « il bacillo e la fermentazione del Iequirity », 345.
SPICA P., Ricerche sulla diosma crenata (2ª comunicazione). Sulla diosmina, 1.

Z

ZATTI G., Sull'azione dell' anidride acetica sull'acido α-indolcarbonico, 406.
— Vedi *Ciamician e Zatti.*

Digitized by Google

INDICE DELLE MATERIE

A

Acido citraconico, peso molecolare, 158.
— colalico, azione dell'ossicloruro di fosforo, 88.
— fumarico, peso molecolare, 159.
— lattico, sua presenza nel timo e nella tiroide, 266.
— levulinico, azione su di esso dell'anidride acetica, 116.
— idroatropico, sintesi, 572.
— α-indolcarbonico, preparazione e caratteri, 386; azione su di esso dell'anidride acetica, 406.
— isovalerianico, suo solfacido, 91.
— itaconico, peso molecolare, 158.
— maleico, peso molecolare, 159
— mesaconico, peso molecolare, 159.
— metilindol carbonico, isomeri e sintesi di essi, 59, 389.
— α-monobromoftalico, preparazione, 10.
— .-naftilaminsolforico, derivati ftalico e succinico, 221.
Acido ortocresolglicolico, preparazione, 511.
— salicilico, derivati solfonici, 343.
— sofanilico, derivati: ftalico, 315; succinico, 317; tiocarbonico, 329
— solfocianico, Reazione caratteristica, 397.
— tartarico, azione del calore 113.
Alcool benzilico, parabromo e paracloro composti, 236.
Aldeide benzoica, azione dello zolfo su di essa, 90, 185.
— isobutirrica, azione dello zolfo, 85.
Allossane, condensazione con SO_2 ed etilamina, anilina, metilanilina, benzidina, chinolina, 329; con basi pirazoliche, 340.
Amido, formazione di esso nei granuli di clorofilla, 77.
Anidride acetica, azione di essa sopra l'acido levulinico, 116; sull'acido indol-carbonico, 406.
Apiolo, Ricerche, 57, 131, 492; aldeide apiolica, 141; acido apiolico, 143.
Asparagine, sintesi e costituzione delle asparagine isomere, 457.

Digitized by Google

Azotato di potassio, Azione sul cloruro ferrico, 183.

B

Basi organiche, combinazione di esse con SO_2 ed allossane, 329.
— pirazoliche, combinazioni con l'allossane, 340.
Bromo, peso molecolare determinato nella sua soluzione, 179; separazione e dosaggio di esso in presenza di cloro, iodio e cianogeno, 244.

C

Calori specifici, di alcuni metalli, 13.
Capsule surrenali, ricerche chimiche, 199; azione fisiologica dell'estratto acquoso, 207.
Cloro, separazione e dosamento in presenza di bromo, iodio e cianogeno, 244.
Clorofilla, formazione dell'amido nei suoi semi, 77.
Chimica vulcanologica. Ricerche, 32.
Chinaldina, preparazione dal metilscatolo, 153.
China morada, ricerche chimiche sulla sua corteccia, 409.
Cianogeno, separazione e dosamento di esso, in presenza di cloro, bromo e iodo, 244.
Cimene, nitrobromo e nitroclorderivati isomeri e loro prodotti di ossidazione, 290, 298.
Concime, composizione di quello delle nostre stalle, 44.

D

Diazoamidocomposti, studii sulla loro costituzione, 485.
Dimetilpirrolo, derivati da quello assimetrico, 443.
Diosma crenata, ricerche, 1.
Diosmina, principio attivo della diosma crenata, 3.

E

Epicloridrine, condensazione con idrazine primarie, 354.
Etere nitrosoetildimetilcarbinolico, sue proprietà terapeutiche, 421.
Eteri nitrobenziletilici, preparazione e caratteri, 232.
Eteri nitrosi, osservazione sulla loro costituzione e proprietà, 431.

F

Fenilidrazina, composti con la quassina, 169.
Ferro, Azione dell' azotito di potassio sopra il suo percloruro, 183.
Fluossimolibdati ammonici, ricerche sulla loro costituzione, 120.
Fosforite, analisi di quella del Capo di Leuca, 54.
Fosforo, peso molecolare determinato nelle sua soluzione, 179.

I

Iequirity, osservazioni sulle ricerche fatte da Colpi sopra il suo seme, 345.
Indolo, carboacidi, 386.
Iodio, peso molecolare determinato nella sua soluzione, 179; separazione e dosamento di esso in presenza di cloro, bromo e cianogeno, 244.
Ioduro di metile, azione di esso sopra i derivati del pirrolo, 557.

Digitized by Google

L

Lupino bianco, ricerche chimiche sui suoi semi, 436.

M

Materie coloranti, reazioni fornite da campioni tinti, 540.
Metalli, calorici specifici dalla temperatura ordinaria a 320°, 13.
Metilchetolo, derivati acetilici, 94; trasformazione in chinaldina, 153.
Metilindolo, carboacidi, 59, 380.
Metilpirrolo, derivati di quello assimmetrico, 548.

O

Ossicloruro di fosforo, Azione dell'acido colalico, 88.

P

Pirazolo, derivati monosostituiti e composti idrogenati, 354.
Pirocatechina, ossidazione di essa nell'organismo, 258.
Pirrolenftalide, derivati, 149.
Pirrolileni, tetrabromuri isomeri e loro trasformazione, 72.
Pirroli terziarii, studii, 451, 456.
Pirrolo, metilderivato e composti di esso, 548; azione del ioduro di metile, 557.
Potassio idrato. Tavola della tensione di vapore dalla sua soluzione acquosa, 225.

Q

Quassina, composto colla fenilidrazina, 169.

R

Rame, sul suo cromato basico, 195.
Rocce, analisi chimica di quella della Riviera di Nizza, 170; serpentinose del Colle di Cassimoreno e del Monte Ragali, 103, dei vulcani vulsiniani, 268; confronto tra quelle degli Euganei e Monte Amiata e Monti di Pantelleria, 33.

S

Scatolo, derivato acetilico, 94.
Siringina, glucoside estratto dalla Syringa vulgaris, 209.
Solfine, costituzione, 63.
Syringa vulgaris, estrazione da essa di un glucoside, 209.

T

Tensione di vapore, delle soluzioni di idrato potassico, 225.
Terebentene, ricerche su quello destrogiro, 215.
Tifotoxina, dai liquidi di coltura del bacillo del tifo, 521.
Timo presenza in esso dell'acido lattico, 266.
Timolo, bromo derivato, 514.
Tiroide, presenza in essa dell'acido lattico, 266.

V

Vanadio, composti fluorurati di esso, 186.
Vino, elettrolizzazione di esso, 162.

W

Winter, studi sulla sua corteccia, 527.
Winterite, terpene della corteccia di Winter, 527.

Z

Zolfo, azione di esso sull'aldeide benzoica, 90, 185; sull'aldeide isobutirrica, 85, sulla diversità della sua valenza, 52; peso molecolare determinato nella sua soluzione, 179.

Digitized by Google

La *Biblioteca dell'Elettricità* pubblicata dagli Editori della Rivista settimanale illustrata di Milano (Galleria V. E., 79) « L'ELETTRICITA' » (un anno L. 12) si è arrichita di un nuovo volume, che, a giudicare dal titolo e dagli autori, promette di riuscire assai interessante.

Esso è: = L'Elettricità, *Commentario teorico sperimentale sulle macchine e gli apparechi elettrici, compilato dal prof.* Volta *e dall'Ing.* R. Penso, *con elenchi di apparecchi* in vendita presso la Società Elettrica Industriale Franco-Italiana di Milano (Viale Venezia, 12).

Questo volume costituisce, meglio ancora che uno dei soliti manuali non sempre alla portata di tutti, un vero trattato popolare e pratico di scienze elettriche. Popolare, perchè dettato in modo intelligibile a tutti; pratico, perchè dà le norme più essenziali, ed alle quali più di frequente bisogna ricorrere nell'uso degli apparecchi elettrici. Di questi poi, e dei relativi accessori, si troveranno indicati anche i prezzi, e ciò varrà a dare un' idea adeguata del costo di un dato impianto elettrico, cosa sempre trascurata sin qui nei trattati e nei manuali, mentre tutti hanno bisogno di sapere quanto spenderanno per avere i vantaggi inerenti a questa o quella applicazione dell'elettricità. Con tal metodo non sono più possibili le delusioni; ognuno sa in anticipazione la spesa che dovrà incontrare, e molti, i quali credevano che non avrebbero forse mai potuto procurarsi un apparecchio elettrico, ritenendolo costosissimo, ora potranno capacitarsi come, se certe applicaziani dell'elettricità sono ancora un lusso, altre invece sono le ausiliarie di molti mestieri e possono economicamente introdursi nelle più modeste abitazioni. Un bel volume di più che 300 pagine, ricco di molte incisioni, L. 2.

MANUEL-AGENDA

des fabricants de Sucre et des Distillateurs

DI CH. GALLOIS E F. DUPONT.

Parigi, Via Maubeuge N. 81 e Via de Dunkerque N.24.

Digitized by Google

Avviso ai Gabinetti di Chimica

SONO DA VENDERE

Annalen der Chemie und Pharmacie, heraus gegeben von Wöhler, Liebig, Kopp etc. dal V^e 109 al 248 e i volumi supplementari da 1 a 6 nonchè due volumi di indici generali, cioè tutti i volumi pubblicati dal 1859 sino a tutto il 1888 completi e legati uniformemente in tela. — Prezzo **L. 1000** (*mille*).

Rivolgere le offerte alla Libreria Galli di Chiesa e Guindani— Gall. V. E. Milano.

SOCIETA' DI NEWPORT

per la fabbricazione

DELL'ALUMINIO ED ACCIAJO FUSO

Newport, Kentucky, U. S. A.

FABBRICANTI DI

ACCIAJO FUSO ALUMINO A FUOCO APERTO

Lamiere per caldaie, fasciame di bastimenti e per serbatoj; masse tonde, piane e cilindriche, acciajo a T e verghe per tram, acciajo a I per travi, canali, angoli ed a T; fusioni per vagoni, locomotive, macchine e per cannoni fino a 12 tonnellate.

Specialisti ed appaltatori per la erezione di fonderie di Aluminio e raffinerie, producendo Aluminio puro colla nostra nuova sostituzione, processo continuo senza sodio. Un impianto della capacità da 5 a 25 tonnellate al giorno, con fornace di acciajo con rivestimento ad acqua, Condensatore, Convertitori etc.. tutto completo e provato prima di lasciare il nostro Stabilimento. Impianto da 5 tonnellate, caricato sui vapori, Cincinnati, Ohio, S5,750,00. 10 per cento. Fusioni in Acciajo Aluminio, masse tonde, piane o cilindriche, S25 00 per 100 libbre. Ordinazioni per fusioni in Aluminio di qualunque grandezza fino al peso di 2 tonnellate riceveranno pronta attenzione

Stabilimento per provare, fondere e raffinare in opera a Newport, Ky, fino dal 1875. Cinque impianti di 5 a 25 tonnellate di capacità, in opera e di buona riuscita.

Uffici succursali

Bank of Commerce Bldg., St. Louis, Mo. — Mason Bldg. Boston, Mass.
Howe Insurance Bldg. Chicago, Ill. — Tribune Bldg., New York.
Chamber of Commerce Bldg., Pittsburg Pa. — Bank of Commerce Bldg., San Francisco, Cal.

ANNUNCIO

Un chimico allievo del prof. Graebe, che dispone di buone raccomandazioni, e già pratico come chimico scientifico in una fabbrica francese, cerca un posto in qualunque ramo industriale, meglio nelle materie coloranti. Si incarica pure dell'impianto industriale di vari colori, quali *violetto di Parigi, verde malachite brillante, gialli ecc.* coll'ultima perfezione.

Conoscenza profonda delle materie coloranti artificiali e Lingue. Dirigersi al Dr. I. Ceusi, chimiste, Laboratorie de chimie, Genève.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google